

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Georges FLUSIN

Préparateur à la Faculté des Sciences de Grenoble

1^{re} THÈSE. — DU RÔLE CHIMIQUE DE LA MEMBRANE DANS LES PHÉNOMÈNES OSMOTIQUES.

2^{me} THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 22 avril 1907, devant la Commission d'Examen

MM. G. LIPPMANN,
HALLER,
PERRIN,

Président

} *Examineurs*

GRENOBLE

TYPOGRAPHIE ET LITHOGRAPHIE ALLIER FRÈRES
26, Cours de Saint-André, 26

1907

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Georges FLUSIN

Préparateur à la Faculté des Sciences de Grenoble

1^{re} THÈSE. — DU RÔLE CHIMIQUE DE LA MEMBRANE DANS LES PHÉNOMÈNES OSMOTIQUES.

2^{me} THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 22 avril 1907, devant la Commission d'Examen



MM. G. LIPPMANN,
HALLER,
PERRIN,

Président
}
Examineurs

GRENOBLE

TYPOGRAPHIE ET LITHOGRAPHIE ALLIER FRÈRES
26, Cours de Saint-André, 26

1907

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen P. APPELL, *Professeur*. Mécanique rationnelle.

Doyen honoraire..... G. DARBOUX, — Géométrie supérieure.

Professeurs honoraires. { L. TROOST.
Ch. WOLF.
RIBAN.

<i>Professeurs</i>	{	LIPPMANN.....	Physique.
		BOUTY.....	Physique.
		BOUSSINESQ	Physiq. mathém. et calcul des probabilités.
		PICARD	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
		H. POINCARÉ	Astronomie mathém. et mécanique céleste.
		Y. DELAGE	Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
		G. BONNIER.....	Botanique.
		DASTRE.....	Physiologie.
		DITTE	Chimie.
		GIARD.....	Zoologie, évolution des êtres organisés.
		KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
		VÉLAIN.....	Géographie physique.
		GOURSAT	Calcul différentiel et calcul intégral.
		CHATIN.....	Histologie.
		PELLAT.....	Physique.
		HALLER	Chimie organique.
		H. MOISSAN	Chimie.
		JOANNIS	Chimie (Enseignement P. C. N.).
		JANET.....	Physique — —
		WALLERANT.....	Minéralogie.
		ANDOYER.....	Astronomie physique.
		PAINLEVÉ.....	Mathématiques générales.
		HAUG.....	Géologie.
		TANNERY.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
		RAFFY.....	Application de l'analyse à la géométrie.
		HOUSSAY.....	Zoologie.
		N.....	Chimie biologique.
		N.....	Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
N.....	Physique.		

<i>Professeurs-adjoints</i> ..	{	PUISEUX.....	Mécanique et astronomie.
		LEDUC.....	Physique.
		HADAMARD.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
		MATRUCHOT.....	Botanique.
		MICHEL.....	Minéralogie.
		DAGUILLON	Botanique.
		BOUVEAULT.....	Chimie organique.
		BOREL.....	Théorie des fonctions.

Secrétaire A. GUILLET.

A

LA MÉMOIRE DE MON MAÎTRE

F.-M. RAOULT

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION. — Théories du mécanisme osmotique. But des recherches.	1

PREMIÈRE PARTIE.

<i>Étude de l'imbibition.</i> — Historique. Mode opératoire; causes d'erreur...	12
<i>Étude expérimentale de l'osmose.</i> — Historique. Mesure des pressions osmotiques. Mesure des débits osmotiques: description de l'appareil, mode opératoire; calcul du débit osmotique; influence de la température, de l'épaisseur de la membrane.....	15

DEUXIÈME PARTIE. — Recherches sur l'osmose des corps liquides purs.

<i>Membrane de caoutchouc.</i> — Imbibition. Osmose: débits relatifs à l'alcool éthylique, à l'acide acétique; débits différentiels entre liquides actifs.....	34
<i>Membrane animale: vessie de porc.</i> — Imbibition; variations dans l'imbibition d'une même membrane. Examen chimique des substances solubles de la vessie de porc. Osmose: débits relatifs à l'alcool éthylique, à l'éther.....	43
<i>Membrane de papier parchemin.</i> — Imbibition. Osmose. Examen chimique de l'extract aqueux de papier parchemin.....	60
<i>Membrane de viscose.</i> — Imbibition. Osmose.....	73

TROISIÈME PARTIE. — Recherches sur l'osmose des solutions.

<i>Méthodes générales.</i> — Étude de l'imbibition: mode opératoire. Étude de l'osmose: mode opératoire, calcul du débit osmotique réel. Notation des résultats. Causes d'erreur et concordance dans les résultats.....	77
<i>Membrane de papier parchemin.</i> — Étude des solutions de chlorure de sodium, de carbonate de potasse, d'acide tartrique, d'acide acétique. Comparaison et discussion des résultats.....	91
<i>Membrane animale: vessie de porc.</i> — Étude des solutions de carbonate de potasse, de chlorure de sodium, d'acide acétique, d'acide tartrique, d'alcool éthylique. Comparaison et discussion des résultats.....	111
<i>Membranes diverses.</i> — Caoutchouc, collodion, gomme bichromatée.....	143
<i>Membrane de ferrocyanure de cuivre.</i> — Préparation de la membrane. Mesure des pressions osmotiques. Mesure des débits osmotiques. Application de la mesure des débits osmotiques à la détermination des poids moléculaires.....	145

QUATRIÈME PARTIE. — Du mécanisme osmotique.

Résumé des faits observés: imbibition; osmose des liquides purs, des solutions. Théories du mécanisme osmotique. Facteurs directeurs de l'osmose: osmose des liquides purs, des solutions.....	162
--	-----



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551407_0011

PREMIÈRE THÈSE

DE

ROLE CHIMIQUE DE LA MEMBRANE DANS LES PHÉNOMÈNES OSMOTIQUES

INTRODUCTION

Bien qu'il puisse paraître superflu de définir un phénomène aussi connu que l'osmose, je crois bon d'en résumer les manifestations essentielles et de fixer la terminologie que j'ai adoptée.

Si l'on prend un tube vertical, fermé à son extrémité inférieure par un morceau de vessie, et si, le remplissant en partie d'alcool absolu, on plonge la membrane dans de l'eau pure, on constate que le niveau du liquide s'élève dans le tube et l'analyse chimique vient prouver que cette ascension est due au passage, à travers la membrane, de l'eau vers l'alcool ; l'examen de l'eau du vase extérieur montre, en outre, qu'une certaine quantité d'alcool a traversé simultanément et en sens inverse le diaphragme.

De même, si nous substituons à l'alcool une solution aqueuse de saccharose, nous observons un double passage, de l'eau pure vers la solution dont le volume augmente, et du sucre vers l'eau.

Nous sommes donc en présence de deux courants opposés, d'in-

tensités inégales : j'appellerai *osmose*, et cette définition est toute conventionnelle, le courant le plus intense, allant ici de l'eau vers l'alcool ou vers la solution ; je donnerai le nom de *diosmose* au courant le plus faible, c'est-à-dire au passage inverse de l'alcool ou du sucre vers l'eau.

L'existence de la diosmose ne doit pas être considérée comme nécessaire à la production de l'osmose : elle n'est qu'une contre-osmose simultanée qu'on observe dans l'immense majorité des cas. En effet, si nous remplaçons la vessie par une membrane de nature spéciale, formée d'une pellicule continue de ferrocyanure de cuivre, nous constatons que l'eau passe encore vers la solution sucrée, mais que le saccharose ne traverse plus le diaphragme qui est imperméable à cette substance. Avec cette membrane, dite semi-perméable, le phénomène acquiert toute sa simplicité : l'osmose subsiste seule, la diosmose a disparu.

Théories du mécanisme osmotique. — Depuis sa découverte et son étude par Dutrochet, l'osmose a été l'objet de recherches extrêmement nombreuses dont la coordination, quelquefois prématurée, fit, d'étape en étape, surgir des théories destinées à expliquer les causes et le mécanisme du processus osmotique. De ces systèmes, les uns n'ont plus que l'intérêt historique qui s'attache à tout effort de l'esprit vers la découverte de la vérité ; les autres, plus robustes, ont résisté aux assauts du temps ou, jeunes encore, n'ont été soumis que superficiellement à l'épreuve de l'expérimentation. Je vais, dans un rapide exposé qui n'aura point la prétention d'être complet, en rappeler les principes ou en esquisser les traits saillants.

Toutes ces théories me paraissent pouvoir se grouper en deux grandes classes, selon que leurs auteurs considèrent ou non comme indispensable l'existence de tubes capillaires dans la membrane. Dans le premier cas, l'osmose s'effectue par voie capillaire ; dans le second, par voie moléculaire.

Osmose capillaire. — Je rattache à ce groupe les divers systèmes dans lesquels la porosité de structure du diaphragme est, soit explicitement, soit implicitement, présentée comme une condition nécessaire, mais d'ailleurs non suffisante, de la production de l'osmose.

Il est difficile de se rendre un compte exact des idées de Dutro-

chet¹ sur le phénomène qu'il a découvert : dans ses nombreuses publications (1809-1836), il attribue successivement une influence directrice à la densité, à l'ascension capillaire, à l'électricité, à l'affinité de la membrane pour les liquides, tout en affirmant, par une prudente réserve, la complexité du phénomène et par suite celle des causes qui le produisent.

Plus affirmatifs se montrent les savants qui, au cours même des expériences de Dutrochet, édifient des théories basées sur l'attraction réciproque des molécules de liquides hétérogènes (Poisson², 1826), à laquelle viendrait se joindre l'électricité (Becquerel³, 1827), sur la viscosité des liquides (Magnus⁴, 1827), sur une affinité spéciale des parois des tubes capillaires pour un des liquides (Brücke⁵, 1842) et même sur les chaleurs spécifiques des liquides (Béclard⁶, 1851).

En 1848, Jolly⁷ ébauche une théorie de l'hydrodiffusion ou du remplacement diosmotique, dans laquelle il admet que la quantité de sel diosmosé est remplacée par une quantité endosmotiquement proportionnelle d'eau, suivant un rapport indépendant de la concentration. La détermination des équivalents endosmotiques, sur laquelle Jolly s'appuyait, ne tarde pas à être reconnue illusoire et c'est à peine si, plus tard, Graham⁸ ose la prendre en considération dans quelques cas particuliers qu'il étudie.

A la même époque, Liebigh⁹ développe, dans un long mémoire, les raisons qui lui donnent à penser que l'osmose est due à la différence

¹ Dutrochet, *L'agent immédiat du mouvement vital dévoilé, etc.*, Paris, 1826. — *Annales de chimie et de phys.* [2], t. XXXV, XXXVII, XLVIII, XLIX, LI, LX (*passim*).

² Poisson, *Ann. de chim. et de phys.* [2], t. XXXV, p. 99, 1827.

³ Becquerel, *Traité d'électricité*, 1836, t. IV, p. 182. — *C. R.*, t. LXVI, p. 766, 1868.

⁴ Magnus, *Pogg. Annalen*, t. X, 1827.

⁵ Brücke, *Pogg. Ann.*, t. LVIII, p. 77, 1843.

⁶ Béclard, *C. R.*, t. XXXIII, p. 1, 1851. — *Traité de physiologie*, Paris, 1856, p. 185.

⁷ Jolly, *Zeitsch. f. rat. Medicin*, t. VII, p. 83, 1848. — *Pogg. Ann.*, t. LXXVIII, p. 261, 1849.

⁸ Graham, *Ann. de chim. et de phys.* [3], t. XLV, p. 41 et 46, 1855.

⁹ Liebigh, *Ann. de chim. et de phys.* [3], t. XXV, p. 367, 1849.

des pouvoirs d'absorption de la membrane pour les liquides ; mais il attribue à la contractilité des tubes capillaires de la membrane un rôle assez obscur et noie malheureusement son très original corps de doctrine sous un amas de considérations imprécises et peu importantes.

Je mentionnerai seulement pour mémoire la théorie électro-chimique de Graham¹, bientôt du reste abandonnée par son auteur même. Ce revirement semble avoir été l'œuvre de Lhermite², qui complète la théorie de Poisson en faisant intervenir l'action élective de la cloison sur les liquides. Les idées de Lhermite se rapprochent de celles de Liebig, mais sont remarquablement plus nettes. « On peut, dit-il, considérer la force capillaire comme le premier degré de l'affinité chimique. Au-dessus, on peut placer la dissolution d'un liquide dans un autre liquide et assimiler aux faits de cet ordre la faculté dont jouissent les membranes de s'imbiber. . . En résumé, les phénomènes d'endosmose ne sont qu'un cas particulier de la force dissolvante. La propriété des tissus de s'imbiber est le contre-pied de la solubilité d'un solide dans l'eau. » Ne trouvons-nous point là les germes de la théorie que Nernst proposera trente-cinq ans plus tard ?

Osmose moléculaire. — Les savants ne tardent d'ailleurs pas à reconnaître, et Lhermite semble déjà le faire, que la nécessité du transport osmotique par tubes capillaires est une condition restrictive qui convient mal à la réalité des faits.

Dès 1857, Fick³ est amené expérimentalement à distinguer le transport par les interstices capillaires, du transport par la substance même de la membrane : il appelait le premier « diffusion poreuse » et le second « endosmose ».

Peu après, en 1858, un physiologiste, Nägeli, est conduit, par des considérations d'une nature toute différente, à formuler une théorie⁴ sur la constitution de la matière organisée, théorie à laquelle

¹ Graham, *Ann. de chim. et de ph.* [3], t. XLV, p. 17, 1855.

² Lhermite, *Ann. de chim. et de ph.* [3], t. XLIII, p. 420, 1854.

³ Fick, *Pogg. Ann.*, t. XCIV, p. 59, 1855. — *Moleschott's Unters.*, t. III, p. 296, 1857.

⁴ Nägeli, *Pflanzen phys. Unters. : die Staerkekörner*, 1858, p. 332.

il ne donne sa forme définitive¹ qu'en 1877 et que Pfeffer adopte comme base de son exposé du mécanisme osmotique², après y avoir introduit quelques modifications de détail. Ce sont par conséquent les vues de Pfeffer que nous allons résumer en quelques lignes.

Les plus petites particules constituantes des corps organisés et des colloïdes sont formées, non pas de molécules chimiques, mais d'édifices moléculaires complexes, appelés « micelles » par Nägeli et « tagmas » par Pfeffer. Ces micelles³ résultent du groupement de molécules, identiques ou non, en un tout d'ordre plus élevé, sans condensation ni destruction des assemblages d'atomes qui constituent ces molécules. C'est ainsi qu'à l'état hydraté, les colloïdes tels que le ferrocyanure de cuivre, le phosphate de calcium, etc., sont composés de micelles dans lesquels l'eau est combinée d'une manière plus ou moins stable à la molécule du corps.

Dès lors, une membrane colloïdale (tissu organisé ou ferrocyanure de cuivre) pourra livrer passage à un corps liquide ou dissous par deux chemins différents :

1° Par la substance même des micelles, si le corps peut entrer en combinaison avec elles : c'est évidemment le cas pour l'eau et les membranes considérées. L'osmose est dite « moléculaire » ou « intramicellaire ».

2° Par les intervalles qui séparent les micelles ; l'osmose s'effectue alors par voie « capillaire » ou « intermicellaire ». Ces espaces capillaires peuvent être extrêmement petits et même imperméables à l'eau : mais, dès qu'un liquide peut imbiber une membrane, leur existence permet le passage, à travers la membrane, de corps dissous dans ce liquide, alors même que ces corps n'auraient aucune affinité pour la substance des micelles.

¹ Nägeli, *Mikroskop*, 1867. — 2. *Auflage*, 1877, p. 424.

² Pfeffer, *Osmotische Untersuchungen*, Leipzig, 1877, p. 30-46.

³ Pfeffer a renoncé au terme « tagma », en faveur de l'expression « micelle » proposée presque en même temps par Nägeli (Pfeffer, *Pflanzenphysiologie*, Leipzig, 1897, p. 65, note 2. — Traduction Friedel, Paris, 1904, p. 67). Nous adopterons donc le mot « micelle » et nous substituerons aux dérivés : amphitagmatique et diatagmatique, employés par Pfeffer, ceux correspondants : intermicellaire et intramicellaire.

Au reste, il faut considérer les intervalles intermicellaires comme divisés en deux zones : une zone périphérique, rentrant dans les sphères d'activité moléculaire des micelles, et une zone centrale, qui échappe à cette action. Il y a lieu, par suite, de distinguer deux cas : ou bien les molécules du corps osmosant sont assez petites pour rester, durant leur parcours, dans la zone centrale et elles sont libres d'obéir aux influences extérieures qui les sollicitent dans un sens ou dans l'autre : c'est l'osmose capillaire proprement dite ; ou bien leurs dimensions les font entrer dans la sphère d'activité des micelles où elles sont retenues jusqu'au moment où une attraction plus puissante peut venir les délivrer.

On voit ainsi que, si les espaces qui séparent les micelles sont trop petits, l'osmose capillaire ne sera plus possible. Aux yeux de Pfeffer, les membranes précipitées ne donnent naissance qu'à l'osmose intramicellaire, tandis que les autres membranes (tissus animaux et végétaux) permettent simultanément l'osmose inter- et intramicellaire.

Les vues de Nägeli et de Pfeffer ouvrent donc aux échanges osmotiques une voie nouvelle ; mais, pas plus que le transport par tubes capillaires, le cheminement dans la substance même de la membrane n'est une explication du phénomène de l'osmose : il en précise seulement le mode. Aussi Pfeffer¹ rapporte-t-il à deux causes le passage de l'eau vers une solution : d'une part, et c'est pour lui le facteur prépondérant, l'affinité du corps dissous pour l'eau et d'autre part la simple différence entre le nombre des molécules d'eau qui se trouvent au contact de chacune des faces de la membrane.

Nous retrouvons là, présentée sous une forme plus savante et mieux fouillée, la théorie définitive de Graham que le passage suivant² de son dernier mémoire résume d'une façon très nette : « Il me paraît désormais, quant à moi, que le mouvement de l'eau dans l'endosmose est une affaire d'hydratation et de déshydratation de la membrane ou du diaphragme colloïdal ; que la différence des solutions salines placées dans l'endosmomètre n'entre que pour peu de chose, sinon pour rien, dans les résultats au point de vue de l'endosmose, et

¹ Pfeffer, *loc. cit.*, p. 49-59.

² Graham, *Ann. de chim. et de ph.*, [3, t. LXV, p. 129, 1862.

qu'elle n'a d'autre influence que de modifier l'état d'hydratation du septum. » C'est de ces idées de Graham, plus encore que de celles de Liebig, qu'il convient de rapprocher les conclusions adoptées par Doumer¹ dans un travail intéressant, malheureusement trop pauvre en recherches originales.

Les travaux de Pfeffer conduisirent Van't Hoff à édifier sa célèbre théorie des solutions², où il assimile l'état dissous à l'état gazeux. On a trop souvent confondu cette féconde généralisation avec une théorie du mécanisme osmotique ; elle en est absolument indépendante, ainsi que son auteur ne se lasse de le répéter³ : « Nous ferons observer que, quelle que soit l'idée que l'on se fasse du mécanisme qui engendre la pression osmotique ou du mode d'action de la membrane semi-perméable, la suite du raisonnement ne change pas. La question de savoir si la pression osmotique provient du dissolvant ou du corps dissous, si elle résulte de chocs ou d'une attraction, n'a pas à être examinée ; il en est de même du rôle de la membrane, qu'elle agisse à la façon d'un tamis ou par absorption, peu importe. » Nous n'avons donc pas à en parler ici. Nous signalerons seulement à ce sujet, et sans vouloir diminuer en rien le mérite de Van't Hoff, une curieuse note de Rosenstiehl⁴, antérieure aux travaux de Pfeffer, dans laquelle l'auteur, se basant sur des considérations théoriques, admet que « la force répulsive qui sollicite les molécules dissoutes est l'analogue de la force élastique des gaz » ; il est conduit par cette hypothèse « à cette conséquence logique, que la force osmotique est l'analogue de la force élastique des vapeurs : entre la colonne liquide soulevée dans l'endosmomètre et le piston soulevé par la force élastique d'une vapeur, il n'y a que la différence du milieu où se produit le travail ».

Dans ces dernières années, Reychler⁵ cherche, après Poisson

¹ Doumer, *Étude sur l'osmose des liquides*, thèse de médecine, Bordeaux, 1881.

² Van't Hoff, *Arch. néerlandaises*, t. XX, p. 329, 1886. — *Zeit. f. phys. Ch.*, t. I, p. 481, 1887.

³ Van't Hoff, *Leçons de chimie physique*, traduction française, Paris, 1899, t. II, p. 27.

⁴ Rosenstiehl, *C. R.*, t. LXX, p. 617, 1870.

⁵ Reychler, *Bull. Soc. chim.* [3], t. VII, p. 812, 1892. — *Les théories physico-chimiques*, Bruxelles, 1897, p. 224.

Pfeffer et d'autres, la raison du mouvement osmotique dans l'attraction prépondérante qui s'exerce entre molécules hétérogènes, sous la condition nécessaire que la paroi semi-perméable soit imbibée par le dissolvant. Tammann¹, se rapprochant au contraire des idées de Liebig, fait intervenir comme décisif le coefficient de partage de la membrane pour les deux liquides avec lesquels elle est en contact.

Limitée par son auteur au cas des parois semi-perméables, mais évidemment susceptible de généralisation, une très élégante théorie de Nernst² est fondée sur la comparaison qu'il établit entre la diminution de tension de vapeur et la diminution de solubilité. Le coefficient de solubilité d'un dissolvant dans un deuxième liquide est en effet diminué par l'addition d'un corps étranger soluble dans ce dissolvant et Nernst montre³ que la diminution relative de solubilité est analogue à la diminution relative de tension de vapeur. Dès lors, il est clair que, sur les deux faces d'une membrane séparant une solution de son dissolvant, le coefficient de solubilité du dissolvant dans la membrane n'est pas le même et que de cette différence doit résulter un courant dirigé du dissolvant vers la solution.

Il me semble que les théories de Nernst, de Tammann et même de Reychler ne sont pas inconciliables et que, sous leur apparente diversité, elles ne mettent en jeu que les affinités mutuelles qui s'exercent entre la membrane, le dissolvant et le corps dissous.

Il nous reste à parler d'une doctrine, en quelque sorte hors cadre, qui tendrait à expliquer le mécanisme osmotique par la seule intervention de la tension superficielle. Les promoteurs de cette théorie, Jäger⁴ et Moore⁵, arrivent séparément, par des raisonnements étrangers à toute expérimentation sur les phénomènes osmotiques, à cette conclusion, récemment adoptée par Traube⁶, que la différence des tensions superficielles détermine le sens et l'intensité de l'osmose.

¹ Tammann, *Zeit. f. phys. Ch.*, t. XXII, p. 490, 1897.

² Nernst, *Zeit. f. phys. Chem.*, t. VI, p. 37, 1890.

³ Nernst, *loc. cit.*, t. VI, p. 16, 1890.

⁴ Jaeger, *Sitzungsberichte Wien Akad.*, t. C, II a, p. 493, 1891.

⁵ Moore, *Philos. Magazine* [5], t. XXXVIII, p. 279, 1894.

⁶ Traube, *Philos. Mag.* [6], t. VIII, p. 704, 1904.

Cette manière de voir soulève des objections que Monti¹ et P.-S. Barlow² ont résumées ainsi. Le sens de l'osmose entre deux liquides tels que l'alcool et l'eau dépend de la nature de la membrane : c'est là un fait expérimental contre lequel aucune théorie ne saurait prévaloir. Avec le ferrocyanure de cuivre, la vessie de porc, l'eau passe vers l'alcool ; avec le caoutchouc, la gutta-percha, l'alcool passe vers l'eau. De plus, en se plaçant dans le cas spécial des solutions aqueuses et des parois semi-perméables, l'osmose se produit de l'eau vers la solution, alors même que ces solutions aient parfois une tension superficielle inférieure à celle de l'eau.

Au reste, les partisans de cette doctrine n'ont pas tardé à se rendre compte qu'elle était insoutenable ; ils l'ont donc modifiée et elle vient de trouver, sous la plume de MM. Battelli et Stefanini³, sa plus récente expression. Ainsi que je le montrerai à la fin de ce travail, elle n'en reste pas moins, même sous cette forme, une conception incomplète et inexacte du mécanisme osmotique. Je me bornerai pour l'instant à en donner un exposé succinct, au cours duquel, pour avoir plus de garanties de fidélité, j'emprunterai les passages les plus importants à la traduction française de M. Chevassus⁴.

Dans cette nouvelle théorie, « le sens de l'osmose s'établit toujours, dans tous les cas, de la façon la plus propre à égaliser les tensions superficielles des deux côtés du septum ». Ces mots : « de la façon la plus propre à » appellent évidemment une explication ; la voici. « La plus ou moins grande intensité d'un courant liquide par rapport à l'autre doit dépendre des valeurs relatives de la variation que la constante capillaire de l'un des deux liquides éprouve quand, à un nombre N de ses molécules, vient se mêler un nombre n des molécules de l'autre. »

Prenons le cas de l'eau et de l'alcool : 1 molécule d'eau ajoutée à N molécules d'alcool produit un accroissement df de la tension superficielle de l'alcool ; 1 molécule d'alcool ajoutée à N molécules d'eau produit une diminution dF de la tension superficielle de l'eau. Or

¹ Monti, *Nuovo Cimento* [4], t. V, p. 186, 1897.

² Barlow, *Philos. Mag.* [6], t. X, p. 1, 1905.

³ Battelli et Stefanini, *Nuovo Cimento* [5], t. X, p. 137, 1905.

⁴ Battelli et Stefanini, *Revue scientifique* [5], t. IV, p. 705 et 743. 1905.

Battelli et Stefanini ont trouvé que la variation — dF est plus grande que la variation + df .

Séparons maintenant les deux liquides par une membrane. « Puisque l'échange des liquides doit se faire de façon à égaliser la tension superficielle des deux parties », il faut absolument que les molécules d'eau traversent le diaphragme en plus grande quantité que les molécules d'alcool. En somme, « le passage sera le plus rapide pour le liquide qui, à nombre égal de molécules, produit sur l'autre une variation moindre de tension superficielle ». Battelli et Stefanini ont vérifié qualitativement ce cas particulier avec une membrane de ferrocyanure de nickel et une paroi d'argile poreuse.

Enfin il résulte de ces considérations que « des solutions d'égale tension superficielle, bien que n'étant pas équimoléculaires, sont toujours en équilibre osmotique ». Cette conséquence se serait trouvée conforme aux résultats de deux expériences.

But des recherches. — Parmi toutes ces théories, il en est une sur laquelle mes recherches attirèrent bientôt mon attention et qui tend à considérer l'osmose comme la résultante des affinités qui s'exercent entre la membrane et les liquides qu'elle sépare.

On sait qu'une membrane, plongée dans un liquide, en absorbe une quantité très variable suivant la nature de la membrane et celle du liquide : l'augmentation de poids, rapportée à 100 grammes de membrane, constitue le pouvoir d'imbibition et mesure en quelque sorte l'affinité des deux corps l'un pour l'autre. Il ne faut pas, en effet, donner ici au mot *imbibition* une signification purement physique, mais bien le rapporter, selon les idées de Pfeffer et d'autres savants, à un phénomène pouvant intéresser les édifices moléculaires complexes dont sont constituées les membranes et pouvant relever par conséquent des affinités chimiques.

Or les partisans de la théorie de l'affinité invoquent, au profit de leur thèse, quelques exemples de remarquable concordance entre l'activité osmotique d'un liquide par rapport à une membrane et le pouvoir d'imbibition de ce liquide pour la même membrane. Cette conception, à l'appui de laquelle n'ont été apportées jusqu'ici que des présomptions expérimentales assez confuses, paraissait devoir justifier des recherches méthodiques, ayant pour objet l'étude parallèle des phénomènes osmotiques et des affinités qui, dans chaque cas particu-

lier, pouvaient en être considérées comme les éléments déterminants.

Voir si cette relation offrait un caractère suffisant de généralité, si elle n'était pas, dans une certaine mesure, susceptible d'une estimation quantitative, chercher enfin à préciser la nature des affinités électives de la membrane, tel est le but que j'ai poursuivi. Dans cette modeste contribution à la connaissance de phénomènes encore mystérieux dans leurs causes, sinon dans leurs manifestations, je me suis souvent débattu contre des sources inattendues d'erreur ou d'incertitude, en m'efforçant d'imprimer quelque rigueur à des expériences dont l'exposé laisse mal transparaître les difficultés rencontrées dans leur réalisation.

La tâche m'eût été plus légère, si je n'avais dû, si tôt, poursuivre seul la voie où mon maître regretté Raoult venait de m'engager : c'est vers lui qui encouragea mes premiers efforts et guida mes premiers pas que doivent aller mes premières paroles de reconnaissance.

J'ai eu le bonheur de trouver en son éminent successeur, M. Recoura, un chef dont j'avais pu déjà apprécier la bienveillance et qui, non content de favoriser mes recherches par tous les moyens matériels, a bien voulu me soutenir de son expérience et de ses conseils : qu'il veuille bien accepter ici l'insuffisant témoignage de ma profonde gratitude.

Il m'est agréable aussi d'offrir mes affectueux remerciements à M. G. Doderio, chef des travaux de Chimie, pour l'amical intérêt qu'il m'a toujours si efficacement témoigné¹.

Je dois enfin à de précieuses sympathies le chaud réconfort aux heures inévitables de lassitude. J'en garde fidèlement le souvenir et ma réserve n'est point de l'indifférence.

¹ Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire de Chimie de la Faculté des Sciences de Grenoble.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE DE L'IMBIBITION.

Rien ne paraît plus simple que la détermination du pouvoir d'imbibition : une membrane de poids connu est plongée dans un liquide pendant un temps déterminé, au bout duquel on la retire pour l'essuyer et la peser; l'augmentation de poids, calculée pour 100 grammes de membrane, constitue le pouvoir d'imbibition.

En fait, on se heurte à des difficultés qui proviennent et de la méthode et des propriétés mêmes des membranes. Je me suis efforcé de tourner les unes et de vaincre les autres, afin de donner à la méthode son maximum de précision. D'autre part, pour des raisons que je donnerai plus loin, j'ai cru avantageux de modifier légèrement la forme sous laquelle les auteurs, qui se sont occupés de cette question, ont traduit leurs résultats : j'appelle *coefficient d'imbibition* le volume, en cmcubes, de liquide absorbé par 100 grammes de membrane, à une température et pour un temps d'immersion déterminés.

Historique. — Liebig¹ fut, à ma connaissance, le premier à mesurer le pouvoir absorbant des membranes animales pour divers liquides; Chevreul² l'avait fait avant lui, mais en dehors de toute préoccupation théorique sur l'osmose. Ces deux auteurs ne donnent aucun détail sur le mode opératoire qu'ils ont adopté pour ces recherches.

Presque en même temps que Liebig, Ludwig³ détermina la con-

¹ Liebig, *Annales de Ch. et de Ph.* [3], t. XXV, p. 367, 1849.

² Chevreul, *Annales de Ch. et de Ph.*, t. XIX, p. 32, 1821.

³ Ludwig, *Pogg. Annalen*, t. LXXVIII, p. 307, 1849.

centration des solutions de Na^2SO^4 et de NaCl absorbées par la vessie de porc et la membrane élastique de l'aorte du bœuf. Je discuterai, à propos de l'imbibition de la vessie par les solutions, la valeur de ses résultats, qu'il tirait de la simple différence entre les poids du tissu sec, imbibé et desséché après l'imbibition ; je ne parlerai ici que du traitement qu'il faisait subir à ses membranes. Pour parvenir à débarrasser, autant que possible, la vessie des matières solubles dans l'eau, il la soumettait à un lavage de plusieurs jours, suivi d'un séjour de plusieurs semaines dans l'alcool concentré et d'un nouveau lavage, après lequel il exprimait à la presse la majeure partie de l'eau ; il terminait par dessiccation à 105° et refroidissement dans le vide. Il est évident que, par ce procédé, on court grand risque d'altérer profondément les propriétés imbibantes des tissus animaux ; c'est d'ailleurs ce que confirme l'expérience.

En 1881, Doumer¹ effectue quelques mesures de coefficients d'imbibition, en opérant principalement sur le parchemin végétal et le parchemin animal. Il précise les conditions expérimentales, beaucoup plus favorables, dans lesquelles il se place : choix de membranes homogènes, dessiccation sur l'acide sulfurique, élimination de l'excès de liquide par contact sans pression avec du papier filtre. La simple augmentation de poids de la membrane lui suffit pour déterminer la quantité de liquide ou de solution absorbée.

Mode opératoire. — Lorsque j'eus connaissance du travail de Doumer, j'avais déjà commencé l'étude de l'imbibition et j'avais reconnu comme lui que, pour obtenir des résultats comparables, des soins minutieux étaient nécessaires.

Le mode opératoire auquel je me suis arrêté est le suivant : les membranes sont desséchées et conservées dans le vide sulfurique, d'où elles ne sortent qu'au moment de leur emploi. Les pesées se font toutes dans un tube pèse-filtres, à rodage soigné, dont le poids est fréquemment vérifié. Une membrane d'un poids connu est immergée dans un flacon à très large ouverture, bouché à l'émeri ; au moment précis correspondant à l'expiration d'un temps d'immersion déterminé, je retire la membrane avec une pince à mâchoires de verre, je

¹ Doumer, *Thèse de médecine*, Bordeaux, 1881.

la place entre des doubles de papier-filtre préparés d'avance et j'absorbe l'excès de liquide qui la mouille, en exerçant par un mouvement rapide du plat de la main une douce pression ne servant qu'à amener le papier au contact immédiat de la membrane; je déplace celle-ci de façon à la porter sur une région du papier encore sèche et j'essuie de la même manière. En général, à la troisième opération de ce genre, la membrane ne mouille plus le papier et toute trace de liquide a disparu de sa surface; je la pèse de nouveau et la remets de suite dans le vide sulfurique jusqu'à poids constant.

J'ai ainsi pesé le poids de la membrane à trois états différents : sèche avant l'imbibition, imbibée, sèche après l'imbibition. Or ce dernier poids est toujours inférieur au premier : pendant son séjour dans le liquide, la membrane a abandonné une certaine quantité de substances solubles, de sorte que, dans le calcul du coefficient d'imbibition, il faut faire intervenir le poids de la membrane après l'opération et non pas le poids primitif¹.

Il est clair que, lorsqu'on opère sur une solution et non plus sur un liquide pur, ce poids primitif est au contraire inférieur en général à celui de la membrane desséchée après imbibition, dont il faut retrancher le poids de la substance dissoute, comme nous le verrons lors de l'imbibition des solutions.

Causes d'erreur. — Ainsi que le dit Doumer, ce procédé peut donner, entre les mains d'un opérateur exercé et pour des conditions expérimentales aussi identiques que possible, des résultats plus exacts qu'on ne serait tenté d'en attendre au premier abord.

La crainte qu'on éprouve de faire exsuder quelque peu du liquide imbibant, par l'effet de la légère pression qu'on exerce pour sécher l'extérieur de la membrane, disparaît devant la concordance des nombres provenant de déterminations identiques. Voici, par exemple, les poids d'eau absorbés, dans plusieurs expériences, par 100 gr. de papier parchemin plongé pendant 15 minutes dans l'eau distillée, à 16°.

80 ^{gr} 2	79,6	80,3	80,5
--------------------	------	------	------

¹ J'ai essayé d'opérer sur les membranes, débarrassées de ces substances solubles par un lavage et une dessiccation préalables; il n'en résulte aucun avantage, l'état final étant encore moins bien défini que l'état initial.

D'un autre côté, l'évaporation du liquide pendant le séchage au papier-filtre constitue une cause d'erreur inévitable, dont on ne peut que s'efforcer de diminuer l'influence : on arrive à ne pas laisser s'écouler plus de 15 secondes entre le moment où la membrane est retirée du flacon et celui où elle est placée, après élimination de l'excès de liquide, dans le pèse-filtres.

Néanmoins, malgré toutes précautions et pour des raisons indépendantes de la méthode, on ne saurait regarder, dans des recherches suivies, la détermination du coefficient d'imbibition comme susceptible de conserver pour toutes les membranes le degré de précision que nous venons de lui attribuer. La capacité d'absorption du papier parchemin et surtout de la vessie de porc pour un liquide est loin d'être constante, lorsqu'on ne s'adresse pas à des échantillons prélevés sur une même feuille ou sur un même organe ; c'est là une source d'erreur contre laquelle il convient de se tenir en garde.

On ne peut d'ailleurs l'écarter par l'emploi d'un seul échantillon dans une série de mesures. Nous verrons en effet que, si nous déterminons successivement, avec le même morceau de membrane, le poids de liquide qu'il absorbe en un temps donné, nous trouverons des nombres de plus en plus faibles : la capacité d'absorption diminue progressivement.

Les variations de température ont sur le coefficient d'imbibition une influence très nette : à une élévation de température correspond un accroissement du pouvoir d'imbibition. Mais, même pour des écarts de 45°, cette variation n'est pas considérable et j'ai pu, sans crainte d'erreur, me contenter d'opérer à des températures toujours voisines de 16°.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE L'OSMOSE.

Par l'exemple qui nous a servi à analyser le phénomène de l'osmose, nous avons vu que, dans un tube vertical dont la partie inférieure est fermée par une vessie et plongée dans l'eau, l'alcool qui y est contenu augmente de volume, parce que l'eau entre plus vite que l'alcool ne sort. Si nous laissons l'expérience se prolonger, nous constatons que la vitesse d'ascension de l'alcool va en diminuant. Au bout d'un certain temps, le liquide cesse de s'élever dans le tube ;

puis, l'alcool sortant plus vite que l'eau n'entre, il se met à descendre, de telle sorte qu'à l'identité de composition des liquides intérieur et extérieur correspondra l'égalité de niveaux et par suite de pressions.

Deux moyens s'offrent donc à nous pour obtenir une valeur quantitative du phénomène : nous pouvons mesurer soit la vitesse moyenne d'ascension du liquide, soit la hauteur maximum qu'il atteint dans le tube. Par le premier procédé, nous déterminons la vitesse d'osmose ; par le second, la pression osmotique.

Mais, avant d'aborder la description de la méthode expérimentale à laquelle je me suis arrêté, j'indiquerai brièvement les principaux procédés auxquels ont eu recours les savants qui ont étudié l'osmose et je donnerai les caractéristiques de leurs appareils.

Historique. — Je ne décrirai pas l'endosmomètre, devenu classique, que Dutrochet¹ employa aux premières mesures qui aient été faites, de vitesse et de pression osmotiques. Son appareil, convenable pour la détermination de la hauteur maximum à laquelle parvenait le liquide dans le tube vertical, était moins approprié à celle de la vitesse d'osmose qui ne conservait à aucun moment de l'expérience une valeur constante.

La théorie de Brücke imprime bientôt à l'étude de l'osmose un caractère de précision plus accentué. On n'avait jusqu'alors accordé qu'une faible importance à la valeur du courant d'exosmose, ainsi que l'appelait Dutrochet ; c'est sur lui et ses rapports avec le courant principal que les expérimentateurs vont maintenant porter leur attention.

La méthode à laquelle Jolly², Ludwig³ et la plupart d'entre eux ont recours consiste à doser la quantité de sel qui traverse par diosmose une membrane, fixée à la partie inférieure d'un large tube de verre renfermant une solution saline, et à la comparer au volume d'eau qui, dans le même temps, s'est introduit dans la dissolution. Vierordt⁴ fait cependant usage d'un appareil dans lequel le diaphragme est vertical et qui permet de maintenir la pression rigou-

¹ Dutrochet, *loc. cit.*

² Jolly, *loc. cit.*

³ Ludwig, *loc. cit.*

⁴ Vierordt, *Pogg. Annalen*, t. LXXIII, p. 519, 1847.

reusement égale des deux côtés de la membrane : il atteint ce résultat à l'aide d'un dispositif ingénieux, mais très compliqué, produisant un accroissement proportionnel de la pression de l'air sur la surface de celui des deux liquides dont le volume diminue.

L'appareil employé par Graham¹, au cours de ses longues et belles recherches sur la force osmotique, ne diffère pas essentiellement de celui de Dutrochet ; c'est sur la méthode que portent les modifications. L'osmomètre étant rempli de la dissolution qu'on veut étudier, on le plonge « dans un vase cylindrique contenant au moins 1.800 gr. d'eau distillée. On évite avec soin les inégalités de pression, en maintenant sans cesse le même niveau à l'intérieur et à l'extérieur... Les observations se font d'heure en heure et pendant 5 heures : l'ascension du liquide, pendant cet intervalle de temps, est en général très uniforme ». La membrane était ordinairement un morceau de vessie de bœuf qu'on avait débarrassé de la tunique musculaire ; souvent deux diaphragmes semblables étaient superposés. Chaque série de recherches s'effectuait avec un même diaphragme : entre chaque expérience, on le laissait séjourner dans l'eau pendant 18 heures au moins, sans le détacher de la cloche. « On pouvait en faire usage pendant des semaines entières, sans que le moindre signe de putréfaction s'y manifestât. » Graham a, en outre, obtenu des effets osmotiques analogues à ceux produits par la vessie, en employant une cloison d'albumine coagulée, appliquée sur un tissu à mailles fines.

L'activité des chercheurs subit, à la suite des travaux de Graham, un ralentissement assez marqué. En 1872, Baranetzky², étudiant l'influence de diverses propriétés des membranes sur leur perméabilité relative pour les sels, s'adresse à un appareil qu'il présente comme une simplification de celui de Vierordt. Deux petites cloches de verre, tubulées, s'appliquent l'une contre l'autre par leurs bases, sur lesquelles sont fixées des garnitures métalliques débordantes qui enserrent la membrane. L'une des tubulures livre passage à un tube à entonnoir en S et l'autre à un tube à écoulement, au sortir duquel le liquide osmosé est recueilli dans une éprouvette graduée. Les membranes sont formées de papier parchemin, de vessie de porc et de collodion soumis à un traitement spécial.

¹ Graham, *Annales de chim. et de phys.* [3], t. XLV, p. 20-23, 1855.

² Baranetzky, *Pogg. Ann.*, t. CXLVII, p. 195, 1872.

La méthode de Baranetzky est assez originale : alors que ses devanciers étudiaient les rapports entre les quantités de sel et d'eau qui, dans un temps donné, traversent en sens inverse une membrane séparant une solution saline de l'eau pure, cet auteur détermine les quantités de sel et d'eau qui passent dans le même sens à travers une membrane, lorsqu'un des compartiments de l'osmomètre est constamment rempli avec une solution de sucre à 30 %, le second compartiment renfermant une solution saline diluée ; de plus, Baranetzky, au lieu de prendre la durée comme facteur constant, attend que l'osmose ait provoqué l'écoulement d'un volume déterminé de solution.

Avec Pfeffer, l'étude de l'osmose entre dans une voie nouvelle dont ne s'écarteront guère désormais ses successeurs. Les expériences de Traube¹ avaient montré la possibilité d'obtenir des pellicules artificielles continues, susceptibles de livrer passage à l'eau des solutions au sein desquelles elles prenaient naissance et capables de s'opposer à la diosmose des corps dissous. Pfeffer² s'ingénia à produire de semblables pellicules sur un support résistant, tel qu'un vase poreux, dont l'action osmotique soit négligeable ; il apporta dans ces difficiles recherches une ténacité et une habileté auxquelles tous ceux qui ont préparé après lui des membranes semi-perméables rendent un juste hommage.

Son procédé de préparation est assez connu pour qu'il suffise de le résumer en quelques mots³ : le vase poreux, complètement imbibé d'une solution de CuSO_4 , est vidé, rincé à l'eau, essuyé au papier-filtre et abandonné à l'air ; dès que l'humidité apparaît sur les parois, il est rempli d'une solution de K^4FeCy^6 et plongé dans la solution de CuSO_4 . Dans ces conditions, il se forme contre la paroi interne du vase une pellicule continue de ferrocyanure de cuivre, que Pfeffer appelle membrane « appliquée », pour la distinguer des membranes « emprisonnées », qu'il produisait par un procédé un peu différent dans l'épaisseur même de la paroi du vase.

¹ Traube, *Arch. f. Anat. und Phys.*, 1867, p. 87.

² Pfeffer, *Osmotische Untersuchungen*, Leipzig, 1877.

³ Pfeffer, *loc. cit.*, p. 5-13. — On peut aussi se reporter au très fidèle exposé que M. Dastre en a donné, dans une intéressante monographie de l'osmose : *Traité de physique biologique*, Masson, 1901, *Osmose*, p. 496.

Pfeffer opéra principalement avec les membranes appliquées de ferrocyanure de cuivre ; il s'adressa cependant aux membranes de bleu de Prusse et de phosphate de calcium, ainsi qu'au papier parchemin et au péricarde de veau. Ses expériences eurent pour objet les déterminations de la vitesse d'osmose, de la vitesse de filtration et de la pression osmotique. Il réalisa des dispositifs très ingénieusement appropriés à ces divers buts et s'entoura de précautions minutieuses qui donnaient à ses résultats un caractère de précision tout nouveau dans cet ordre de recherches : leur exposé¹ nous entraînerait trop loin.

Les considérations théoriques de Van't Hoff² attirèrent bientôt l'attention du monde savant sur la partie du mémoire de Pfeffer qui a trait à la détermination des pressions osmotiques : elles trouvaient en effet une remarquable vérification dans les résultats du savant allemand, comme aussi dans ceux de Hugo de Vries³, concernant la plasmolyse des cellules végétales. Dès lors, les membranes semi-perméables sont l'objet de recherches soutenues et fort diverses, sur leurs propriétés et leur nature.

Mais la mesure directe de la pression osmotique en paroi semi-perméable, à laquelle se limite désormais, pour ainsi dire, l'étude de l'osmose, entraîne des difficultés expérimentales qui ont pour conséquence de restreindre le nombre des travaux que nous avons à mentionner dans cette direction. Ladenburg⁴ cherche à simplifier le procédé de Pfeffer, en vue d'arriver à une détermination commode des poids moléculaires : sa tentative ne paraît pas avoir été couronnée de succès. Adie⁵, conservant sans changements notables la méthode de Pfeffer, utilise la mesure de la pression osmotique à la connaissance du coefficient d'ionisation des sels : la perméabilité de la membrane, pour la majeure partie des sels sur lesquels il opère, rend cette application souvent illégitime, ainsi que le montre Van't Hoff⁶. Tammann⁷ introduit au dispositif manométrique une heureuse modifi-

¹ Pfeffer, *loc. cit.*, p. 14-30.

² Van't Hoff, *loc. cit.*

³ Hugo de Vries, *Pringsheim's Jahrb.*, t. XIV, p. 427, 1884.

⁴ Ladenburg, *Berichte d. ch. Ges.*, t. XXII, p. 1225, 1889.

⁵ Adie, *Journ. of chem. Soc.*, t. LIX, p. 344, 1891.

⁶ Van't Hoff, *Zeitsch. phys. Chem.*, t. IX, p. 482, 1892.

⁷ Tammann, *Zeitsch. phys. Chem.*, t. IX, p. 97, 1892.

cation, qui a pour effet de réduire sensiblement la durée d'une expérience. Naccari ¹, à l'aide d'un appareil dont le principe est analogue à celui de Tammann, détermine les pressions osmotiques de divers corps organiques. Ponsot ², s'adressant à des solutions très étendues de saccharose et de chlorure de sodium, équilibre la pression osmotique par la solution même qui emplit un tube ouvert surmontant le vase poreux : cet auteur cherche, comme Adie, à déduire la valeur du coefficient d'ionisation de celle de la pression osmotique.

A l'ancien procédé de préparation des membranes semi-perméables, Morse ³ substitue une méthode électrolytique qui peut se ramener aux principes suivants. L'élimination intégrale de l'air de la paroi poreuse étant nécessaire à l'obtention d'une membrane continue, Morse utilise, dans ce but, la puissante osmose électrique qui se produit lorsqu'on dirige un courant d'intensité convenable à travers un vase poreux, séparant une solution saline diluée en deux portions dans lesquelles plongent les électrodes. Après lavage, le vase poreux est rempli d'une solution de K^4FeCy^6 et plongé dans une solution de $CuSO^4$, en même temps qu'on fait passer un courant de 110 volts environ, de l'extérieur vers l'intérieur du vase : sous l'effet de l'électrolyse, les ions cuivre et ferrocyanogène se rencontrent dans la paroi poreuse qui, au bout de quelques heures, devient le support d'une membrane continue de ferrocyanure de cuivre. Au cours de cette formation, la résistance électrique augmente graduellement, jusqu'à atteindre une valeur maximum indiquant que l'opération est terminée.

Sous l'inspiration de Morse ⁴, MM. Carver, Coony et Hall ⁵ ont préparé par la même méthode des membranes constituées par divers colloïdes, tels que les ferrocyanures de zinc, de nickel, de cobalt, d'urane; les cobalticyanures de nickel, de cuivre, etc. Bien que ces membranes montrent vis-à-vis des solutions de saccharose une activité osmotique analogue à celle du ferrocyanure de cuivre, aucune d'elles

¹ Naccari, *Nuovo Cimento* [4], t. V, p. 141, 1897.

² Ponsot, *C. R.*, t. CXXV, p. 867, 1897; t. CXXVIII, p. 1447, 1899.

³ Morse et Horn, *American Chem. Journ.*, t. XXVI, p. 80, 1901. — Morse et Frazer, *Amer. Chem. Journ.*, t. XXVIII, p. 1, 1902.

⁴ Morse, *Amer. Chem. Journ.*, t. XXIX, p. 173, 1903.

⁵ Carver, *Dissertation*, Baltimore, 1903. — Coony, *ibid.*, 1903. — Hall, *ibid.*, 1904.

n'est imperméable au sucre et ne mérite, en fait, la qualification de « semi-perméable » qui leur est attribuée.

Quoi qu'il en soit, la méthode électrolytique, appliquée au ferrocyanure de cuivre, a permis à Morse¹ de mener à bien une belle série de recherches sur les pressions osmotiques des solutions de sucre de canne. Grâce à elle, encore, Berkeley et Hartley² ont pu construire un appareil ingénieusement conçu, supportant une pression de 120 atmosphères et destiné à l'étude des solutions concentrées.

Ainsi, depuis 1877, l'étude expérimentale de l'osmose, à travers des membranes autres que les parois semi-perméables, est presque abandonnée. Pourtant, en 1895, Raoult³ fait usage de membranes de caoutchouc et de vessie de porc, pour chercher à déterminer les pressions osmotiques des mélanges d'éther et d'alcool méthylique : il imagine un osmomètre métallique à deux compartiments dont je donnerai bientôt la description, puisque c'est celui-là même dont je me suis servi.

Peu après, Lazarus Barlow⁴ publie un intéressant travail sur les vitesses initiales d'osmose. Son appareil peut être schématiquement représenté par un tube à entonnoir placé horizontalement, de façon que la membrane (péritoine de veau), attachée sur la bouche de l'entonnoir, occupe une position verticale ; un plateau métallique, fixé à la naissance de la tige, permet de maintenir la membrane au milieu d'une éprouvette horizontale dont il ferme en même temps l'ouverture ; la tige, qui se prolonge au dehors de l'éprouvette, est graduée et la solution contenue dans l'entonnoir s'y déplace sous l'effet de l'osmose, sans que la pression hydrostatique supportée par la membrane varie.

Barlow applique le même principe du déplacement horizontal du liquide à la mesure des vitesses d'osmose à travers la membrane de ferrocyanure de cuivre. Il opère sur trois solutions équimoléculaires de glucose, d'urée et de chlorure de sodium et observe que les vitesses

¹ Morse et Frazer, *Amer. Chem. Journ.*, t. XXXIV, p. 1, 1905.

² Berkeley et Hartley, *Proceedings of Royal Soc.*, t. LXXIII, p. 436, 1904.

³ Raoult, *C. R.*, t. CXXI, p. 187. — *Zeit. f. phys. Chem.*, t. XVII, p. 737, 1895.

⁴ Lazarus Barlow, *Journ. of Physiology, Cambridge*, t. XIX, p. 140, 1895-96.

d'osmose de ces trois solutions sont, avec l'un et l'autre diaphragmes, dans un rapport différent de celui des pressions osmotiques théoriques : le fait n'est pas surprenant, puisque la membrane animale n'est imperméable à aucun des trois corps dissous et que la membrane de ferrocyanure laisse passer l'urée et le chlorure de sodium.

Il nous reste maintenant à indiquer quels sont, au point de vue qui nous occupe, les avantages et les inconvénients des deux procédés de mesure auxquels on peut faire appel.

Mesure des pressions osmotiques. — Cette méthode, que nous avons vu Pfeffer inaugurer en quelque sorte par une technique magistrale, convient merveilleusement à l'étude des solutions étendues, en paroi semi-perméable.

Appliquée aux membranes telles que le caoutchouc, la vessie de porc, elle reste avantageuse en ce sens que, la pression osmotique étant indépendante de la surface et de l'épaisseur de la membrane, on échappe par son emploi à la difficile régularisation de ces deux facteurs. Par contre, elle met aux prises avec de multiples complications expérimentales, pour assurer l'étanchéité de l'appareil et trouver un dispositif propre à empêcher les déformations ou même les ruptures de la membrane.

Mon intention n'était pas, en effet, de me borner à mesurer les pressions osmotiques des solutions diluées, mais bien d'aborder l'étude des solutions concentrées et des liquides purs. J'avais, présentes à la mémoire, les recherches de Raoult, où nous vîmes à plusieurs reprises la membrane se rompre et le manomètre se briser, sous des pressions énormes dont l'une atteignit 50 atmosphères. Je tentai tout d'abord de surmonter ces obstacles et peut-être aurais-je pu entrevoir quelques chances de réussite, si je ne m'étais heurté à des difficultés d'un autre ordre.

En effet, lorsqu'on opère avec des membranes semi-perméables, on a tout loisir de mesurer la pression, soit qu'on la laisse s'établir spontanément, soit qu'on cherche à l'équilibrer par tâtonnements successifs. Il n'en est pas de même avec des membranes facilement perméables : par suite de la durée de l'expérience aussi bien que sous l'influence de la pression, la diosmose peut atteindre une valeur considérable. On est ainsi amené à effectuer des corrections de concentration, après analyse des liquides : si ces dosages présentent de

sérieuses difficultés, ainsi qu'il s'en rencontre souvent dans l'analyse des liquides organiques mélangés, on ne sait plus exactement à quoi rapporter la pression osmotique.

De plus, il n'était pas *a priori* évident que l'affinité de la membrane pour les liquides osmosants fût la même à la pression ordinaire et aux pressions élevées que j'aurais eu à mesurer ; la relation, que j'espérais pouvoir établir entre les phénomènes osmotiques et cette affinité, risquait de ce fait d'être altérée, sinon masquée.

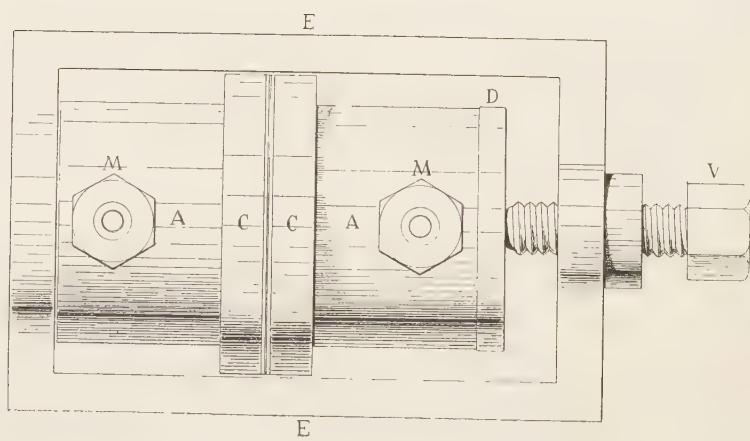
Ces considérations m'ont engagé à adopter la mesure des vitesses d'osmose, au cours de cette étude ; les causes d'erreur qu'entraînait ce choix semblaient au moins possibles à faire rentrer dans les limites de précision des expériences.

Mesure des débits osmotiques ¹. — Depuis le beau travail de Pfeffer, cette méthode n'a guère été utilisée que par Lazarus Barlow ; cet abandon provient surtout, semble-t-il, des considérations théoriques si attrayantes, par lesquelles la pression finale est devenue le seul facteur caractéristique des phénomènes osmotiques. Or mes recherches, tendant à éclaircir, au point de vue purement expérimental, le mécanisme du processus osmotique sur lequel Van't Hoff n'a pas eu à se prononcer, étaient par leur nature indépendantes de la théorie moderne des solutions. Il m'était donc loisible de voir, dans la détermination des débits osmotiques, un moyen d'étude plus commode ou mieux approprié à mon but que la mesure des pressions. Il fallait pourtant, pour que ce choix fût légitime, m'efforcer de satisfaire aux conditions suivantes dont la réalisation me paraissait nécessaire à l'obtention de résultats corrects :

1° Les pressions hydrostatiques exercées par les liquides sur les deux faces de la membrane doivent, autant que possible, être égales et, en tout cas, rester invariables pendant toute la durée de l'expérience.

2° La membrane doit être soutenue sur ses deux faces dans une

¹ Je substitue à l'expression généralement adoptée : *vitesse d'osmose*, celle plus exacte : *débit osmotique*. Nous verrons en effet que la surface, osmotiquement active, du septum est variable d'une expérience à l'autre. La quantité accessible à l'expérience est ainsi la variation de volume, par unité de temps et pour une surface indéterminée : c'est donc un débit.



position fixe, de façon à éviter, la température étant supposée constante, toute variation de volume étrangère à l'osmose

3° Les liquides qui traversent le diaphragme ne doivent pas s'accumuler, durant l'osmose, contre les faces de la membrane, avec lesquelles les liquides en expérience doivent rester en libre contact.

4° La surface et l'épaisseur de la membrane doivent, dans la suite des recherches, conserver sensiblement les mêmes valeurs.

5° L'appareil doit être maintenu à température constante.

Nous verrons plus loin comment j'ai arriver à remplir ces conditions ; si nous les supposons réalisées, il n'est pas douteux que la mesure des débits conduit plus sûrement et plus facilement au but que celle des pressions. La commodité et la précision de la méthode sont indépendantes de la concentration, à laquelle on peut dès lors donner toutes les valeurs possibles. La durée d'une détermination, y compris le temps nécessaire à atteindre l'équilibre de température, n'est plus que de quelques heures (1 à 2 heures pour les osmoses rapides, 5 à 6 heures pour les osmoses lentes) : l'importance de la diosmose est par suite atténuée dans une large mesure, sans qu'une correction éventuelle de cette cause d'erreur devienne pour cela plus difficile.

Description de l'appareil. — J'ai utilisé l'osmomètre même qui avait servi à Raoult dans ses recherches, en lui faisant subir de légères modifications de détail et en y adaptant un dispositif approprié à la mesure des débits.

L'appareil se compose de deux vases cylindriques A, en bronze nickelé, de 50^{mm} de hauteur et 50^{mm} de diamètre intérieurs ; chacun de ces compartiments porte une tubulure latérale B et, autour de son ouverture, un rebord circulaire C soigneusement dressé, large de 10^{mm} et légèrement creusé de rainures concentriques. Un solide étrier en fer forgé E, muni d'une vis de pression V, permet de serrer fortement les deux vases qui sont appliqués l'un contre l'autre par leurs rebords entre lesquels a été placée la membrane ; un disque D en fer forgé, du même diamètre extérieur que les vases, sur lequel agit directement la vis V, répartit uniformément la pression sur l'ensemble de l'appareil.

La membrane *m* est emprisonnée sans pression entre deux toiles *n*

en fils de nickel pur (11 fils au cm.), qui lui interdisent tout déplacement. Lorsque le septum est une feuille de caoutchouc, je me sers de grilles soudées sur leur pourtour à un anneau métallique *a*, qui se loge dans une cannelure pratiquée à l'intérieur des vases et dont les dimensions sont calculées de telle sorte que la grille vient affleurer l'ouverture, son diamètre libre étant le diamètre interne de l'osmomètre : la feuille de caoutchouc fortement serrée contre les rebords des vases est à elle-même son propre joint. Lorsque la membrane est du papier parchemin ou de la vessie de porc, l'étanchéité ne peut être assurée que par des joints spéciaux : j'emploie des rondelles *r* de bronze nickelé dont la partie centrale, évidée suivant le pourtour interne de l'osmomètre, est occupée par une toile de nickel de même forme que les précédentes. La membrane est placée immédiatement entre les deux rondelles sur lesquelles s'appliquent les rebords des vases, après interposition de joints plats *p* en caoutchouc ou en gutta à l'oxyde de zinc lorsque le caoutchouc doit être écarté.

Deux pointeaux *P* de bronze nickelé, de 50^{mm} de longueur, soigneusement rodés sur les tubulures latérales de l'osmomètre, sont munis d'un capuchon mobile fileté *M*, qui se visse sur l'extérieur des tubulures et assure ainsi une fermeture hermétique. Ces pointeaux sont percés suivant leur axe d'un trou cylindrique de 5^{mm} de diamètre, dans lequel est fixé un tube de verre *T* de 90^{cm} de longueur. Ces tubes ont environ 2^{mm}6 de diamètre intérieur et ils ont été préalablement vérifiés, de sorte que les variations de calibre n'y dépassent pas $\frac{1}{80}$ en valeur relative. Leur diamètre extérieur est très voisin de 5^{mm} : il suffit ainsi d'une faible épaisseur de mastic pour les fixer dans les pointeaux dont ils viennent affleurer l'extrémité inférieure ; c'est là une condition favorable pour la solidité du masticage et une garantie contre son attaque par les liquides en expérience.

Le choix d'un ciment convenable, également résistant aux dissolvants organiques, à l'eau et aux solutions salines, a nécessité quelques essais préliminaires. Trois produits m'ont fourni des résultats satisfaisants : le ciment à la litharge et à la glycérine, le ciment Marfil à l'oxyphosphate de zinc et le mastic à l'oxyde de zinc et à la gutta-percha ; la facilité de son emploi rend ce dernier très recommandable.

Les deux tubes sont courbés à angle droit à 7^{cm} environ de l'extrémité supérieure des pointeaux ; de sorte que, les pointeaux une fois montés sur l'osmomètre et placés verticalement, ces tubes sont disposés parallèlement sur le même plan horizontal. Cette position est celle qu'au cours des expériences, conserve l'osmomètre : il repose sur un support approprié, dans un bain d'eau courante dont le niveau dépasse de 2^{cm} l'extrémité des pointeaux. Sous les tubes mesureurs peuvent se disposer deux échelles de verre graduées, sur lesquelles se font les lectures de déplacement des liquides.

Cet appareil permet, ainsi que nous allons le voir, de se soumettre assez complètement aux conditions nécessaires pour assurer quelque précision aux mesures de débits.

1° Les tubes de verre étant horizontaux, les mouvements des liquides s'y effectuent sans que la pression varie pendant toute la durée de l'osmose. La faible différence de pression sur les deux faces de la membrane, qu'entraîne parfois la différence de densité des liquides, ne m'a pas paru produire de variation sensible dans la vitesse d'osmose ; je m'en suis assuré dans le cas le plus défavorable (chloroforme, caoutchouc, alcool éthylique) par deux expériences comparatives, dans l'une desquelles j'avais disposé les tubes horizontaux à des hauteurs convenables, de façon à annuler la différence de pression.

2° La fixité de la membrane est assurée par son interposition entre les treillis de nickel, qui s'opposent à une déformation fortuite et par conséquent à toute variation, de ce chef, dans le volume des cellules osmométriques.

3° La température du courant d'eau, dans lequel est plongé l'appareil, est sensiblement constante : lorsque l'écoulement a pris son régime régulier, la variation de température au cours d'une expérience est en général de 0°2 et n'atteint qu'exceptionnellement 0°3. La température moyenne dans la saison froide est 11°5 ; en été, cette moyenne s'élève à 13°5.

4° La position verticale du diaphragme a pour effet de le maintenir constamment au contact immédiat des liquides ou des solutions en étude ; les produits d'osmose et de diosmose ne risquent plus de s'accumuler de part et d'autre de la membrane et de la soustraire à l'action des liquides primitivement introduits, en altérant ainsi profondément les conditions initiales de l'osmose. Il est certain que cet

artifice ne suffit pas à assurer d'une façon complète l'homogénéité permanente des liquides, qui, pour être réalisée, aurait entraîné des complications de construction que je n'ai pu envisager.

5° La surface libre de la membrane est nettement délimitée et égale à celle de la section droite de l'osmomètre; je ne pense pas que la présence des toiles métalliques diminue sensiblement cette surface. La constance dans l'épaisseur de la membrane est une condition indépendante de l'appareil lui-même : nous verrons plus loin quelle est l'importance de ce facteur.

Mode opératoire. — La membrane une fois placée avec ses grilles et les joints entre les deux vases et ceux-ci maintenus fortement serrés l'un contre l'autre par l'étrier en fer forgé, chaque compartiment de l'osmomètre est rempli, à l'aide d'un entonnoir à tige effilée, d'un des liquides choisis pour l'expérience. Il faut apporter le plus grand soin à détacher et éliminer les bulles d'air qui adhèrent quelquefois aux parois et qui viendraient former un chapelet gazeux dans les tubes mesureurs; on atteint facilement ce résultat par de petits chocs répétés du cadre de fer sur son support.

Par aspiration, on fait pénétrer par les pointeaux, dans chacun des tubes mesureurs, le liquide correspondant à son compartiment; les pointeaux sont mis en place, en évitant la formation de bulles d'air, et les capuchons vissés à refus. Lors de l'introduction des liquides dans les tubes, on a pris la précaution de remplir complètement le côté où le ménisque reculera, en laissant au contraire libre la plus grande longueur du tube où se produira l'avancement du ménisque.

L'appareil est posé sur son support, dans le courant d'eau dont l'écoulement régulier a été établi d'avance, et les échelles graduées sont placées sous les tubes dont elles maintiennent l'horizontalité. L'établissement de l'équilibre de température fait d'abord reculer les liquides vers l'osmomètre; l'un des ménisques s'arrête bientôt et se met à avancer par l'effet de l'osmose. Je commence alors les lectures de position des ménisques, à intervalles de temps déterminés (de 5 à 15 minutes, suivant la vitesse), en notant chaque fois la température du bain. En général, au bout de 15 à 40 minutes, selon la nature des liquides, le régime régulier est établi, le débit osmotique est devenu constant. Il est à remarquer que le déplacement du ménisque, entre deux lectures, n'est pas le même dans les deux tubes: le recul est

toujours plus considérable que l'avancement et la différence est en moyenne de 0,1 en valeur relative. Cet effet est vraisemblablement la résultante de plusieurs causes: l'équilibre rigoureux de température n'est peut-être pas encore obtenu; il peut subsister de légères fuites, bien que je n'aie pu en déceler l'existence; enfin, la diosmose introduit un élément perturbateur dans l'équivalence de l'accroissement et de la diminution de volume, éprouvés par les deux cellules osmométriques.

Quoi qu'il en soit, la vitesse d'avancement est seule utilisée pour les calculs. Elle varie dans des limites assez étendues, suivant la nature de la membrane et des liquides; c'est ce qui m'a conduit à adopter un tube de section moyenne. Voici quelques valeurs de cette vitesse, exprimée en millimètres et rapportée à 10 minutes :

Membrane.	Système liquide.	Vitesse.
Caoutchouc	{ Sulfure de carbone. — Alcool éthylique.	102 ^{mm}
	{ Benzine. — Alcool éthylique.	30
	{ Nitrobenzine. — Alcool éthylique.	1,5
Vessie de porc.	{ Eau. — Alcool éthylique.	45 ^{mm}
	{ Alcool méthylique. — Alcool éthylique.	11
	{ Benzine. — Alcool éthylique.	3,3

L'expérience terminée, l'appareil est démonté et les liquides recueillis dans des flacons pour être analysés; la membrane elle-même est quelquefois, comme nous le verrons plus tard, l'objet d'un examen spécial. Toutes les parties de l'appareil, et en particulier les tubes mesureurs qui doivent toujours être parfaitement propres, sont soumis à un nettoyage et un séchage minutieux.

La durée totale de chaque expérience est exactement relevée: c'est le temps qui s'écoule entre le moment où je remplis l'osmomètre et celui où je le vide; en d'autres termes, c'est le temps pendant lequel les liquides restent en contact de la membrane et auquel devra être rapporté le poids de produit diosmosé. Dans la détermination du débit osmotique, je ne fais intervenir que la période d'avancement régulier du ménisque. L'expérience est d'ailleurs arrêtée dès que cette période a été suffisamment caractérisée par le nombre et la concordance des lectures: résultat obtenu en moyenne au bout de 1 heure pour les

osmoses rapides, de 2 à 3 heures pour les osmoses lentes ; toute prolongation serait inutile et même désavantageuse.

Je n'ai employé, au cours de ces recherches, que des produits purs dont j'ai vérifié la qualité. Il importe, en effet, d'éviter l'influence perturbatrice que peuvent exercer de faibles quantités de substances étrangères ; aussi ai-je été souvent amené à purifier moi-même les produits dont je me servais. J'ai apporté tous mes soins à cette opération, ainsi qu'à la conservation des produits.

L'eau distillée, aussi bien celle qui servait à la préparation des solutions que celle employée comme liquide pur, a toujours été débarrassée du gaz carbonique qu'elle tient généralement en dissolution.

Calcul du débit osmotique. — Je résume ici les constantes numériques de l'appareil, qui figurent dans le calcul du débit osmotique :

Volume de chaque compartiment de l'osmomètre. . .	=	100 ^{cmc} 4
Surface libre de la membrane.	=	19 ^{cmc} 6
Capacité du tube mesureur correspondant à 10 divisions de l'échelle.	=	0 ^{cmc} 266

J'appelle *débit osmotique apparent* (W) l'augmentation de volume de la colonne liquide dans le tube mesureur, exprimée en centimètres cubes et ramenée par le calcul à 1 heure et à 1 décimètre carré de membrane, c'est-à-dire indépendante des dimensions de l'appareil.

Pour avoir le *débit osmotique réel*, il faudrait augmenter le débit apparent du volume correspondant au passage inverse du corps diosmosé ; j'ai reconnu que cette correction serait illusoire, en ce qui concerne l'étude des liquides purs, et je me suis contenté, pour cette partie de mes recherches, du débit apparent. Nous verrons plus tard, à propos de l'étude des solutions, quelles sont les données expérimentales nécessaires pour le calcul du débit osmotique réel et quelle forme j'ai donnée au terme de correction à faire intervenir.

Comme exemple de détermination de débit osmotique apparent d'un liquide pur, je donne ci-après le détail de deux expériences, l'une avec une membrane de vessie de porc, l'autre avec une membrane de caoutchouc vulcanisé.

I. — MEMBRANE = VESSIE DE PORC.

Liquides. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Vase 1} = \text{Éther anhydre.} \\ \text{Vase 2} = \text{Alcool méthylique absolu.} \end{array} \right.$ Rempli à 9^h50 Vidé à 11^h50 Durée = 2^h0

Heure.	Tube 1.	Diffé- rences 1.	Tube 2.	Diffé- rences 2.	Tempé- rature.	Calcul de W =
10 ^h 15	11,37		9,03		12°8	Heure. Tube 1.
		+ 0,17		- 0,24		
30	11,20		9,27		12,8	10 ^h 45 $\left\{ \begin{array}{l} 10,99 \\ 9,90 \end{array} \right\}$ 1 ^d 00
		0,21		0,28		
45	10,99		9,55		12,9	11 ^h 45 $\left\{ \begin{array}{l} 10,99 \\ 9,90 \end{array} \right\}$ 1 ^d 00
		0,26		0,28		
11 0	10,73		9,83		13,0	Vitesse moyenne en
		0,28		0,30		15 min = $\frac{1,09}{4} = 0^d 27^2$
15	10,45		10,13		13,0	
		0,26		0,36		
30	10,19		10,49		13,0	W = $\frac{1^{\text{cmc}} 48}{4}$
		0,29		0,30		
45	9,90		10,79		13,0	T = 13°0

Osmose de l'alcool méthylique vers l'éther.

II. — MEMBRANE = CAOUTCHOUC VULCANISÉ.

Liquides. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Vase 1} = \text{Alcool éthylique.} \\ \text{Vase 2} = \text{Xylène.} \end{array} \right.$ Rempli à 3^h0 Vidé à 5^h55 Durée = 2^h55

Heure.	Tube 1.	Diffé- rences 1.	Tube 2.	Diffé- rences 2.	Tempé- rature.	Calcul de W =
3 ^h 40	12,78		3,60		11°5	Heure. Tube 1.
		+ 0,22		- 0,30		
50	12,56		3,90		11,5	
		0,46		0,60		
4 0	12,10		4,50		11,4	Calcul de W =
		0,52		0,69		
10	11,58		5,19		11,3	4 ^h 0 $\left\{ \begin{array}{l} 12,10 \\ 7,32 \end{array} \right\}$ 4 ^d 78
		0,56		0,69		
20	11,02		5,88		11,3	1 ^h 30 $\left\{ \begin{array}{l} 12,10 \\ 7,32 \end{array} \right\}$ 4 ^d 78
		0,54		0,62		
30	10,48		6,50		11,3	5 ^h 30 $\left\{ \begin{array}{l} 12,10 \\ 7,32 \end{array} \right\}$ 4 ^d 78
		0,56		0,68		
40	9,92		7,18		11,3	Vitesse moyenne en
		0,52		0,59		10 min = $\frac{4,78}{9} = 0^d 53^1$
50	9,40		7,77		11,3	
		0,51		0,60		
5 0	8,89		8,37		11,3	W = $\frac{4^{\text{cmc}} 32}{9}$
		0,51		0,58		
10	8,38		8,95		11,3	T = 11°3
		0,53		0,58		
20	7,85		9,53		11,4	
		0,53		0,57		
30	7,32		10,10		11,4	
		0,52		0,54		
40	6,80		10,64		11,5	
		0,49		0,54		
50	6,31		11,19		11,5	

Osmose du xylène vers l'alcool éthylique.

Influence de la température. — Les recherches de Dutrochet et de Pfeffer ont prouvé que l'osmose variait dans le même sens que la température. Or la température du bain dans lequel est plongé l'appareil est un peu différente en été et en hiver : l'écart moyen, ainsi que nous l'avons vu, atteint 2°. Cette variation est-elle assez importante pour entacher d'erreur mes déterminations ? Les résultats suivants montrent que, dans ces limites, elle n'a aucune influence appréciable, puisque les écarts dans les valeurs expérimentales d'un même débit osmotique se produisent souvent en sens inverse de la variation de température.

Liquide inactif : Alcool éthylique.			
Membrane = Caoutchouc vulcanisé.		Membrane = Vessie de porc.	
	Débit. Tempér.		Débit. Tempér.
Toluène...	I. 6,13 11°7	Chloroforme	I. 0,67 11°7
	II. 6,51 11,0		II. 0,61 13,1
Éther.....	I. 6,51 11,8	Benzine...	I. 0,53 11,6
	II. 6,57 11,2		II. 0,50 12,5
		Alcool méthylique	I. 1,87 12,7
			II. 2,08 11,4

Influence de l'épaisseur de la membrane. — L'épaisseur de la membrane doit avoir sur le débit osmotique une influence marquée ; toutes choses égales d'ailleurs, la vitesse de passage diminuera lorsque l'épaisseur augmentera.

Dès le début de mes recherches, j'ai constaté ce fait, en employant dans des expériences comparatives des membranes de vessie de porc, d'épaisseurs nettement inégales.

Dans le but de préciser l'importance de ce facteur, je me suis procuré, en outre du papier parchemin qui a servi à toutes mes expériences et que je désigne par la lettre A, deux autres sortes de papier parchemin qui, provenant d'une même maison, c'est-à-dire étant de fabrication sensiblement identique, possédaient deux épaisseurs assez différentes : je les appellerai parchemin mince B et parchemin épais B. J'ai mesuré au sphéromètre les épaisseurs de ces trois papiers et j'ai déterminé la vitesse d'osmose d'une solution de carbonate de potassium, contenant par 100 cmcubes 137 millimolécules de sel.

1° Avec le parchemin A.

2° Avec deux feuilles accolées de parchemin A.

3° Avec le parchemin mince B.

4° Avec le parchemin épais B.

Dans le tableau suivant, j'ai rapporté les résultats obtenus : E représente l'épaisseur de la membrane, mesurée après une heure d'immersion dans l'eau, ce qui correspond plus exactement à l'état du parchemin pendant l'osmose ; Ω représente le débit osmotique réel, c'est-à-dire corrigé de la diosmose ; T est la température moyenne de l'expérience.

Parchemin	E	Ω	T	E $\times$ Ω
Simple A. . . .	0 ^{mm} 134	10 ^{cmc} 25	13°5	1,37
Double A. . . .	0, 268	5, 24	13,4	1,40
Mince B.	0, 108	9, 69	13,0	1,05
Épais B.	0, 159	6, 11	12,8	0,97

Le produit E Ω est sensiblement constant pour les membranes de même origine : le débit osmotique est donc, dans ces conditions, inversement proportionnel à l'épaisseur, mais il dépend en valeur absolue de la provenance de la membrane. Deux papiers parchemin, de fabrication non identique, donneront des résultats discordants et cette restriction, que nous serons souvent contraints de formuler, montre quelle prudence on doit apporter dans la conduite des recherches de cette nature et dans l'interprétation des résultats obtenus par des expérimentateurs différents.

Nous verrons que je me suis appliqué à ne me servir que de membranes aussi identiques que possible, au double point de vue de la provenance et de l'épaisseur. Je donnerai cependant ici même quelques exemples de mesures exprimées en millimètres, que j'ai faites au sphéromètre, sur des fragments de membranes, choisies à simple examen comme étant, pour chaque sorte, d'épaisseur à peu près égale.

	Papier parchemin		Vessie de porc		Viscose		Caoutchouc
	sec.	imbibé d'eau.	sèche.	imbibée d'eau.	sèche.	imbibée d'eau.	sec.
I.	0,114	0,142	0,095	0,172	0,207	0,340	1,386
II.	0,121	0,138	0,108	0,202	0,263	0,344	1,369
III.	0,119	0,138	0,095	0,172	0,207	0,327	1,352
IV.	0,104	0,134	0,094	0,142	0,215	0,336	

DEUXIÈME PARTIE

Recherches sur l'osmose des corps liquides purs.

MEMBRANE DE CAOUTCHOUC.

J'ai employé, pour ces recherches, du caoutchouc vulcanisé, sous forme de grande feuille de deux mètres carrés, dans laquelle je découpais des morceaux suivant les besoins. Il m'a été fourni comme étant d'excellente qualité, de celle qu'on appelle dans le commerce feuille anglaise; son épaisseur pouvait être considérée comme uniforme: mesurée au sphéromètre, elle variait entre 1^{mm}35 et 1^{mm}38.

La densité de ce caoutchouc est, à 17°, égale à 0,997; il laisse 2% de cendres et il renferme 12,54 % de soufre total. Après ébullition de 5 heures avec une solution de soude, il ne reste plus que 1,28 % de soufre combiné.

J'ai fait usage de produits aussi purs que possible; pour trois d'entre eux, de composition chimique incertaine, j'ai pris les densités à 0° :

Essence de térébenthine française.	0,8836
Huile de pétrole.	0,8819
Essence de pétrole.	0,7199

Imbibition.

J'ai déterminé, par la méthode décrite plus haut, les coefficients d'imbibition du caoutchouc pour un certain nombre de liquides.

parmi lesquels la plupart de ceux qui exercent sur lui une action manifeste. On sait en effet que le caoutchouc, plongé dans des liquides tels que le sulfure de carbone, l'éther, le chloroforme, etc., se gonfle, devient presque translucide, mais conserve sa cohésion, s'il est convenablement vulcanisé.

J'ai opéré, pour chaque expérience, sur un morceau de caoutchouc neuf, pesant environ 0^{gr}5 ; je n'ai cependant pas remarqué, avec ce produit, la diminution du pouvoir d'imbibition, consécutive à l'imbibition répétée d'un même échantillon par un liquide.

J'ai déjà montré qu'on arrivait, par l'habitude, à retirer la membrane du liquide, à l'essuyer et à l'introduire dans le pèse-filtres, en un très court intervalle de temps ; cette rapidité de technique est ici d'autant plus nécessaire que les liquides imbibants sont plus volatils. Pour donner une idée de l'erreur que l'on peut commettre de ce chef, voici quelques nombres obtenus avec les produits les plus volatils :

Durée d'imbibition.	Liquide imbibant.	Poids absorbé par 100 ^{gr.} de caoutchouc.	
		I.	II.
1 minute . .	Éther	13 ^{gr} 8	13 ^{gr} 2
	Benzine	15, 4	15, 6
3 heures . . .	Éther	238	226
	Sulfure de carbone.	890	919
	Essence de pétrole.	312	306

Dans ces mesures, effectuées à une température moyenne de 16°, j'ai fait varier la durée d'imbibition de 1 minute à 24 heures et même à 4 jours, et cela pour la plupart des liquides que j'ai étudiés. Ils se séparent très nettement en deux groupes : les uns, que j'appellerai liquides *actifs*, sont absorbés énergiquement dès la première minute de contact ; les autres, que je rangerai dans les liquides *inactifs*, ne montrent qu'une affinité très faible pour le caoutchouc qui n'accuse une augmentation de poids sensible qu'au bout de plusieurs heures. J'ai exprimé les résultats en cmcubes et non en grammes : ce sont en effet les volumes qui interviennent dans les mesures de débits osmotiques et les deux phénomènes seront ainsi rendus plus comparables.

Liquides actifs.	Volume de liquide, en cmcubes, absorbé par 100 ^{gr} de caoutchouc au bout de :						
	1 min	5 min	15 min	30 min	1 h	3 h	24 h
1. Sulfure de carbone...	64,9	233	445	602	724	778	811
2. Chloroforme.....	32,6	159	343	538	721	929	964
3. Toluène.....	24,2	116	260	417	556	720	740
4. Oxyde d'éthyle.....	18,7	90	175	264	320	324	343
5. Benzine.....	17,1	96	218	358	478	565	586
6. Xylène.....	15,4	95	216	330	528	594	635
7. Essence de pétrole....	12,6	71	160	267	366	434	438
8. Chlorure de benzyle..	6,8	25	53	119	189	313	439
9. Essence de térébenthine.	4,3	17	43	94	139	385	552
10. Huile de pétrole.....	2,7	10	25	56	78	217	367
11. Nitrobenzine.....	2,0	6	16	24	47	86	136

Liquides inactifs.	Volume absorbé par 100 ^{gr} de caoutchouc au bout de :	
	24 heures.	4 jours.
12. Acétate d'éthyle.....	33 ^{cmc}	35 ^{cmc}
13. Acétone.....	15	17
14. Acide acétique.....	12	15
15. Alcool amylique.....	8,5	12,5
16. Alcool éthylique.....	2,5	3,1
17. Alcool méthylique....	2,0	3,5
18. Alcool à 96°.....	1,1	2,5
19. Eau.....	0,5	1,1

Ainsi qu'on le voit, le caoutchouc manifeste pour ces divers produits des affinités fort inégales; en 1 minute, il a absorbé 30 fois plus de sulfure de carbone que de nitrobenzine; en 24 heures, il retient 400 fois plus de chloroforme que d'alcool éthylique.

Les liquides ont été classés dans les tableaux précédents, par ordre de pouvoir d'imbibition décroissant, pour la première minute de contact; il est à remarquer que cet ordre se transforme, à mesure que croît la durée d'immersion. Les courbes d'imbibition, construites en portant le temps d'immersion en abscisses et les volumes absorbés en ordonnées, se coupent mutuellement. Au bout de 5 minutes, la benzine et le xylène dépassent l'éther; au bout d'une heure, l'essence de pétrole fait de même; enfin, après 3 heures d'immersion, le sulfure de carbone cède le premier rang au chloroforme. La valeur

relative du coefficient d'imbibition n'est donc pas indépendante de la durée d'imbibition.

En valeur absolue, ce coefficient semble croître, dans les premiers moments de l'imbibition, d'autant plus rapidement qu'il a une valeur plus grande. Par contre, au bout de 30 minutes, c'est l'inverse qui se produit; l'imbibition des liquides les plus actifs n'augmente presque plus, alors que pour les derniers elle est presque proportionnelle au temps.

J'ai expliqué plus haut pour quel motif je tenais compte, pour le calcul du coefficient d'imbibition, du poids de la membrane, desséchée après l'expérience; en fait, avec l'essence de térébenthine et l'huile de pétrole, la dessiccation étant longue et incomplète, j'ai fait intervenir le poids de la membrane neuve. La perte de poids qui résulte de la dissolution, pendant le séjour du caoutchouc dans les liquides, de certaines substances solubles est relativement faible pour une immersion de courte durée; elle devient assez importante pour un séjour de quelques heures, après lequel elle reste à peu près constante.

Liquides actifs.	Perte de poids éprouvée par 100 ^{gr} de caoutchouc neuf pour une imbibition de :	
	1 minute.	3 heures.
1. Sulfure de carbone.	5,4	15,8
2. Chloroforme.....	1,9	16,0
3. Toluène.....	1,3	15,5
4. Oxyde d'éthyle....	0,5	15,9
5. Benzine.....	1,2	13,1
6. Xylène.....	1,4	13,6
7. Essence de pétrole.	0,3	13,6
Liquides inactifs.	Perte de poids % en 24 heures.	
12. Acétate d'éthyle...	3,8	
13. Acétone.....	2,7	
14. Acide acétique....	1,8	
15. Alcool amylique..	3,0	
16. Alcool éthylique..	2,3	
17. Alcool méthylique.	1,4	
18. Alcool à 96°.....	1,6	
19. Eau.....	0,3	

On voit que les liquides actifs ont sur le caoutchouc une action dissolvante beaucoup plus marquée que les liquides inactifs ; cette action semble même suivre grossièrement l'ordre de décroissance du pouvoir d'imbibition, ordre qui a été conservé ci-dessus. De plus, elle est moins différenciée au bout de 3 heures qu'au début de l'immersion.

Osmose.

En employant comme diaphragme, dans l'osmomètre, un disque de caoutchouc, de la qualité et de l'épaisseur indiquées plus haut, et en mettant une de ses faces en contact avec de l'eau et l'autre avec de l'alcool méthylique, de l'alcool éthylique ou de l'acide acétique, on n'observe pas de mouvement osmotique ; l'examen de l'eau montre de plus que les corps précédents, pour lesquels le caoutchouc n'a qu'un très faible coefficient d'imbibition, ne traversent pas sensiblement la membrane en 12 heures. Au contraire, si l'on dispose d'un côté un liquide inactif, tel que l'alcool éthylique ou l'acide acétique, et de l'autre un liquide actif, tel que la benzine, le chloroforme, l'essence de pétrole, etc., le liquide actif passe plus ou moins rapidement vers l'alcool ou l'acide acétique. Mais on peut, dans ce cas, constater la présence, en faible quantité, il est vrai, de l'alcool ou de l'acide acétique du côté où se trouvait la benzine ou le chloroforme : l'alcool et la benzine, si l'on prend cet exemple, ont traversé tous deux la membrane, de sorte que le courant osmotique apparent n'est que la différence entre deux courants de sens opposés et d'intensités inégales, le courant le plus rapide allant de la benzine vers l'alcool.

Débits osmotiques relatifs à l'alcool éthylique. — J'ai mesuré, à l'aide de l'appareil et suivant la méthode déjà décrits, les débits osmotiques d'un certain nombre de liquides à travers le caoutchouc, l'un des compartiments de l'osmomètre étant rempli avec le liquide en expérience et l'autre avec de l'alcool éthylique. On conçoit que les nombres ainsi obtenus ne représentent que le débit osmotique apparent ; nous les considérerons cependant comme suffisamment exacts, car la correction, qui interviendrait du fait du passage de l'alcool, est approximativement du même ordre de grandeur que les écarts expérimentaux entre deux déterminations identiques.

Dans les mesures de débit, le diaphragme de caoutchouc est, ainsi qu'on l'a vu, fortement serré sur son pourtour entre les rebords des vases osmométriques et soutenu sur chacune de ses faces par les grilles de toile de nickel qui le maintiennent dans une position fixe. Or, l'imbibition par les liquides organiques actifs produit un gonflement du caoutchouc, assez considérable avec certains liquides (sulfure de carbone, chloroforme, éther); par suite, la partie centrale de la membrane se ride en petites ondulations que maintiennent les grilles de nickel. Il en résulte une période troublée dans les premiers moments de l'osmose, pendant lesquels s'établit d'autre part l'équilibre de température: c'est, dans tous les cas, une période sacrifiée.

J'avais cru, cependant, pouvoir éviter cet inconvénient, en immergeant au préalable la membrane dans le liquide actif dont je voulais déterminer le débit osmotique. J'ai dû, pour deux raisons, renoncer à cette manière de procéder: le caoutchouc ainsi imbibé ne présente plus dans la plupart des cas qu'une faible résistance à l'écrasement, de sorte qu'en serrant par la vis de pression l'un contre l'autre les deux vases de l'osmomètre, je déchirais souvent le caoutchouc. De plus, au cours de l'expérience, le caoutchouc perdait peu à peu, par sa partie annulaire libre, le liquide qui l'imbibait: son épaisseur diminuait et l'étanchéité de l'appareil n'était plus assurée. Les quelques déterminations que j'ai effectuées de cette manière semblent montrer d'ailleurs que le débit osmotique est augmenté par l'imbibition préalable de la membrane; dans les exemples suivants, j'ai indiqué entre parenthèses la température moyenne de chaque expérience.

	Sulfure de carbone.	Benzine.	Essence de pétrole.
Membrane imbibée.....	20 ^{cmc} 67 (12°0)	5 ^{cmc} 05 (11°9)	5 ^{cmc} 21 (11°9)
Membrane non imbibée..	16, 60 (12,0)	4, 67 (10,8)	4, 07 (12,0)

Au contraire, en employant le caoutchouc non imbibé comme diaphragme, les résultats, sans atteindre une précision très grande, sont assez concordants:

	Toluène.	Éther.	Benzine.
I.....	6 ^{cmc} 13 (11°7)	6 ^{cmc} 51 (11°8)	4 ^{cmc} 67 (10°8)
II.....	6, 51 (11,0)	6, 57 (11,2)	4, 88 (11,8)
Différence relative.....	0,06	0,01	0,04

Toutes ces variations se produisent, dans la majorité des cas, en sens inverse de la variation de température qui, dans ces limites, ne paraît pas avoir d'influence sensible sur la valeur expérimentale du débit osmotique.

J'ai résumé dans le tableau suivant les résultats que j'ai obtenus ; je fais en général, avec un même produit, plusieurs mesures dont je prends la moyenne. Les nombres représentant ces débits expriment donc, pour une température moyenne de 11°5, le volume apparent, exprimé en centimètres cubes, de liquide qui passe vers l'alcool éthylique, en une heure et à travers 1 décimètre carré de caoutchouc de 1^{mm}3 d'épaisseur. Dans la première colonne, je donne la température moyenne de la détermination ; dans la deuxième, le débit osmotique (W) ; dans la troisième, le coefficient d'imbibition (I) au bout d'une minute, et dans la quatrième, le rapport du débit osmotique à ce coefficient d'imbibition, qu'on peut appeler coefficient *initial* d'imbibition.

Liquides.	T	W	I	$\frac{W}{I}$
1. Sulfure de carbone.....	12°0	16,60	64,9	0,26
2. Chloroforme.....	11,8	12,45	32,6	0,38
3. Toluène.....	11,0	6,51	24,2	0,27
4. Oxyde d'éthyle.....	11,2	6,51	18,7	0,35
5. Benzine.....	11,8	4,88	17,1	0,29
6. Xylène.....	11,4	4,28	15,4	0,28
7. Essence de pétrole.....	12,0	4,07	12,6	0,32
8. Chlorure de benzyle....	11,7	1,14	6,8	0,17
9. Essence de térébenthine..	11,7	0,98	4,3	0,23
10. Huile de pétrole.....	11,0	0,76	2,7	0,28
11. Nitrobenzine.....	11,5	0,25	2,0	0,13

La comparaison des coefficients initiaux d'imbibition et des débits osmotiques montre à l'évidence la connexité qui existe entre l'imbibition et l'osmose : *non seulement les débits osmotiques se classent, sans aucune exception, dans le même ordre que les coefficients d'imbibition, mais encore ils semblent leur être grossièrement proportionnels.* Bien que la divergence qu'on est en droit de retenir entre les valeurs observées du rapport $\frac{W}{I}$ puisse jusqu'à un certain point s'expliquer

par la nature délicate des recherches, je n'oserais affirmer l'existence de cette proportionnalité; je signalerai cependant la concordance des rapports obtenus avec trois corps chimiquement analogues : la benzine (0,29), le toluène (0,27) et le xylène (0,28).

Il est à remarquer que le parallélisme flagrant entre le débit osmotique et le pouvoir d'imbibition ne subsiste pas, lorsque la durée d'immersion devient trop grande; ceci n'est qu'une conséquence de la variation que nous avons observée dans la valeur du coefficient d'imbibition, en fonction de la concentration. Le débit osmotique ne dépend donc pas, comme le pense Tammann¹, du volume maximum de liquide que peut absorber la membrane, mais bien de l'énergie avec laquelle elle s'empare du liquide, dès la première minute de contact. En d'autres termes, les débits osmotiques croissent comme les coefficients angulaires à l'origine des courbes obtenues en portant, pour chaque liquide, en abscisses les temps d'immersion et en ordonnées les volumes de liquides absorbés.

Débits osmotiques relatifs à l'acide acétique. — J'ai cherché d'autre part ce que devenait le débit osmotique, lorsqu'on remplaçait l'alcool éthylique par un autre liquide inactif, et j'ai déterminé, pour l'éther et la benzine, les débits relatifs à l'acide acétique.

	Débits osmotiques relatifs à	
	l'alcool éthylique.	l'acide acétique.
Oxyde d'éthyle	6 ^{cmc} 51 (11,2)	7 ^{cmc} 24 (11,0)
Benzine	4, 88 (11,8)	4, 95 (10,9)

Ainsi la substitution de l'acide acétique à l'alcool éthylique n'apporte pas, dans la valeur du débit osmotique des liquides actifs, de changement considérable.

Débits osmotiques différentiels des liquides actifs. — Je me suis placé jusqu'ici dans le cas simple de deux liquides purs, l'un actif, l'autre inactif, c'est-à-dire dans le cas où l'osmose du dernier liquide peut être négligée par rapport à celle du premier. C'est ainsi

¹ Tammann, *Zeitsch. f. phys. Chem.*, t. XXII, p. 490, 1897.

que j'ai déterminé les débits osmotiques relatifs à l'alcool éthylique d'un certain nombre de liquides actifs.

On peut envisager un cas plus compliqué et se demander quels seraient le sens et l'intensité de l'osmose, si l'on séparait par une membrane de caoutchouc deux liquides actifs. Maintenant, en effet, les liquides pénètrent tous deux le diaphragme, pour lequel ils ont des affinités inégales, il est vrai, mais de même ordre et parfois très voisines; la diosmose prend de son côté une importance nouvelle qui doit, sinon changer le sens, du moins altérer l'intensité du courant osmotique principal.

Les liquides actifs étant rangés, comme dans le tableau précédent, par ordre décroissant de débit osmotique, j'ai donc mesuré la valeur du débit osmotique apparent pour tous ces corps, pris deux à deux et se suivant immédiatement. La marche même des ménisques, dans ces expériences, témoigne, pour ainsi dire, du conflit engagé au sein de la membrane : hésitante au début de l'osmose, elle prend enfin un régime régulier, de durée parfois assez courte, auquel succède une période de vitesse décroissante, due aux progrès rapides du mélange réciproque des liquides dont la composition tend à devenir uniforme.

J'ai ainsi vérifié que l'osmose apparente se produit toujours dans le sens des numéros d'ordre croissants, c'est-à-dire, dans le tableau ci-dessous, *du liquide le plus actif vers le liquide le moins actif*. A côté des nombres représentant ces débits osmotiques (exprimés comme précédemment), j'ai placé dans la première colonne la température moyenne de chaque détermination et dans la troisième colonne les différences entre les débits, relatifs à l'alcool éthylique, des deux liquides considérés.

Liquides.	Tempé- ratures.	Débits différentiels.	Différences des débits relatifs.
1. Sulfure de carbone. . . .	11° 8	1 ^{cmc} 84	4 ^{cmc} 15
2. Chloroforme	11, 9	1, 03	5, 94
3. Toluène.	11, 2	0, 71	0, 0
4. Oxyde d'éthyle	11, 5	0, 38	1, 63
5. Benzine.			

Liquides.	Tempé- ratures.	Débits différentiels.	Différences des débits relatifs.
5. Benzine	11, 9	1, 25	0, 60
6. Xylène	12, 0	1, 47	0, 21
7. Essence de pétrole	12, 0	1, 68	2, 93
8. Chlorure de benzyle . . .	11, 7	0, 0	0, 16
9. Essence de térébenthine.	11, 8	0, 27	0, 22
10. Huile de pétrole	11, 8	0, 50	0, 51
11. Nitrobenzine			

J'insiste sur ce point que le courant diosmotique n'est plus ici négligeable et que le débit observé ne représente qu'approximativement le débit osmotique réel ; aussi n'est-il pas surprenant que les nombres qui se correspondent dans les deux dernières colonnes n'offrent entre eux qu'une lointaine analogie.

MEMBRANE ANIMALE : VESSIE DE PORC

Le choix que j'ai fait de la vessie de porc, pour étudier l'osmose à travers les membranes animales, a été motivé par les considérations suivantes. La plupart des auteurs qui se sont occupés de cette question ont employé cette membrane et, si la nature du diaphragme eût été différente, la comparaison de leurs résultats avec les miens serait devenue moins légitime, dans des recherches où il est déjà difficile d'assurer quelque constance aux autres conditions expérimentales. D'autre part, ainsi que le montre l'examen histologique, la vessie est principalement formée d'un tissu conjonctif et musculaire beaucoup plus compact que celui des autres membranes de l'organisme, telles que le péritoine (tissu épithélial) ; cette densité du tissu est une garantie contre le passage des liquides par simple filtration.

L'interprétation des résultats obtenus avec les membranes animales présente une complication appréciable, par suite de l'impossibilité dans laquelle on se trouve d'effectuer la totalité des recherches

sur des membranes absolument identiques. On est contraint, en effet, d'employer des vessies provenant de plusieurs animaux et pouvant par conséquent déterminer des écarts expérimentaux sensibles. Il faut apporter le plus grand soin à ne se servir que d'organes offrant entre eux le maximum d'analogie, tant au point de vue de l'épaisseur qu'à celui des propriétés osmotiques.

Au sortir du corps de l'animal, la vessie est vidée, gonflée d'air et suspendue dans une pièce aérée. Une fois sèches, je choisis celles qui ne présentent pas de défauts (plages rugueuses et opaques) et qui paraissent avoir sensiblement la même épaisseur; je les coupe alors en morceaux de dimensions convenables, en rejetant toutes les parties qui ne semblent pas homogènes ou d'égale épaisseur; je laisse notamment de côté les zones qui se trouvent sous le trajet des gros vaisseaux sanguins qu'entoure une gaine graisseuse, ainsi que la partie sphérique opposée à l'orifice de l'organe. Ces morceaux, rassemblés par séries numérotées, provenant chacune d'une même vessie, sont dégraissés par un séjour de 48 heures dans l'éther et desséchés dans le vide sulfurique, où ils restent jusqu'au moment de leur utilisation.

Il va de soi que les propriétés osmotiques d'une membrane animale ainsi préparée ne permettent en aucune façon d'étendre aux membranes vivantes des conclusions qui doivent être exclusivement rapportées aux affinités chimiques des matières albuminoïdes, si tant est que ces affinités aient lieu de s'exercer.

Imbibition.

L'origine même de la membrane entraîne l'obligation de vérifier si des échantillons provenant de plusieurs animaux ont des propriétés quantitativement identiques, ce qui n'est pas évident *a priori*. En fait, la capacité d'absorption vis-à-vis d'un même liquide, déterminée sur des échantillons différents, toutes autres choses égales d'ailleurs, présente des variations considérables qui ne sont pas faites pour en faciliter l'étude. C'est ainsi que des morceaux, appartenant chacun à des vessies différentes, traitées comme je l'ai dit ci-dessus, absorbent par immersion de 15 minutes les quantités d'eau suivantes, rapportées à 100 gr. de membrane.

105 132 146 163 229 240

Mais il y a plus : lorsqu'on effectue deux déterminations successives avec le même morceau de vessie, la valeur du pouvoir d'imbibition diminue notablement et cette diminution est d'autant plus marquée que le pouvoir d'imbibition est lui-même plus élevé.

Imbibition de 15 minutes.	1 ^{re} détermination.	2 ^e détermination.	Diminution.
Eau.....	125 ^{cmc} 5	103 ^{cmc} 6	21 ^{cmc} 9
Alcool méthylique...	49, 2	41, 5	7, 7
Benzine.....	8, 5	7, 9	0, 6
Chloroforme.....	8, 0	7, 5	0, 5
Xylène.....	6, 2	5, 5	0, 7
Toluène.....	5, 5	3, 3	2, 2
Sulfure de carbone...	4, 2	3, 7	0, 5

De même, si l'on détermine parallèlement le coefficient d'imbibition de deux membranes, aussi semblables que possible, mais dont l'une a subi avant la dessiccation un lavage prolongé à l'eau, on constate que la membrane lavée a perdu une partie considérable de ses propriétés absorbantes.

Imbibition de 30 minutes.	Sans lavage.	Après lavage.
Alcool amylique.....	14 ^{cmc} 8	8 ^{cmc} 5
Acétate d'éthyle.....	29, 7	20, 5
Benzoate d'éthyle.....	11, 2	7, 4
Benzoate d'amyle.....	15, 9	10, 3
Chloroforme.....	9, 7	5, 5
Acétate d'amyle.....	10, 9	5, 3

J'essaierai plus loin d'expliquer ces faits. Je n'en veux retenir pour l'instant que les indications qu'ils fournissent sur les conditions nécessaires à l'obtention de résultats corrects. Les membranes devront être aussi homogènes et aussi semblables que possible ; elles subiront un traitement identique, ayant pour but d'éliminer les substances grasses et de les amener à un même état de dessiccation ; enfin chaque mesure d'imbibition portera sur un morceau neuf, en affectant à une même série de mesures les portions d'une même vessie.

Dans ces conditions, dont les premières justifient la sélection et le traitement auxquels j'ai soumis les membranes, il est possible d'obtenir des résultats comparables. C'est ainsi que le coefficient d'imbibition (15 minutes) pour le chloroforme, déterminé sur deux vessies différentes, a été trouvé égal à 7,4 et à 7,7.

Pour l'eau, le coefficient, constant pour une même vessie, varie toujours notablement d'un organe à l'autre.

	Vessie n° 1.	Vessie n° 2.	Vessie n° 3.
I.	146,5	130,7	105,6
II.	156,2	133,0	106,3
III.	146,0		

J'ai mesuré, comme avec le caoutchouc, le pouvoir d'imbibition de la vessie pour un certain nombre de liquides, à la température moyenne de 16° et pour diverses durées d'immersion. La plupart des nombres suivants sont la moyenne de plusieurs déterminations; en particulier pour l'eau, chacun d'eux représente la moyenne d'un grand nombre d'expériences.

Liquides.	Volume de liquide absorbé par 100 ^{gr} de vessie au bout de :				
	5 min	15 min	30 min	1 heure	24 heures
1. Eau	122 ^{eme}	151 ^{eme}	178 ^{eme}	178 ^{eme}	384 ^{eme}
2. Acide acétique.	68,0	82,7			
3. Alcool méthylique.	28,7	45,3	51,3		
4. Acétate d'éthyle.	20,6	29,4	29,7	31,0	
5. Benzoate d'amyle.	8,7	13,2	15,9	18,6	
6. Alcool amylique.	7,2	11,2	14,8	20,0	
7. Acétate d'amyle.	6,8	9,8	10,9	11,6	
8. Chloroforme.	5,5	7,6	9,7	11,6	
9. Benzine.	5,0	8,2			
10. Xylène.	5,0	5,9			
11. Toluène.	4,7	5,5			
12. Benzoate d'éthyle.	4,5	7,4	11,2	12,8	
13. Sulfure de carbone.	4,1	4,0			
14. Oxyde d'éthyle.	3,2	3,0	3,6		
15. Alcool éthylique.	3,0	3,2	3,4		

Si l'on construit, comme précédemment, les courbes d'imbibition, on voit que leur allure générale est analogue à celle des courbes relatives au caoutchouc, avec cette différence que, pour les liquides actifs, le coefficient angulaire devient rapidement assez faible.

La distinction entre liquides actifs et liquides inactifs n'est plus aussi nette qu'avec le caoutchouc : l'eau vient en tête, ainsi qu'il était à prévoir, avec une forte avance et passe au premier rang, du dernier qu'elle occupait par rapport au caoutchouc. Il est quelque peu surprenant de voir l'alcool méthylique se comporter d'une façon toute différente de l'alcool éthylique et montrer pour les membranes animales une affinité assez grande. L'acide acétique, qui prend la deuxième place, immédiatement après l'eau, présente une particularité que je n'ai observée avec aucun des autres liquides : il forme, avec la substance de la vessie, une combinaison assez stable qui ne se dissocie que très lentement dans le vide, même en présence de potasse caustique, mais est détruite intégralement par l'eau.

En 10 jours, un morceau de vessie n'a perdu dans le vide potassique que 44 % de l'acide acétique qu'il avait absorbé, un dosage acidimétrique dans les eaux de lavage de la membrane montrant qu'elle en retenait encore 56 %. Bien plus, après 3 mois de séjour dans le vide, toujours en présence d'alcali caustique, on retrouve, fixé sur la membrane, 3,4 % de l'acide acétique primitivement absorbé.

Les mesures antérieures de coefficients d'imbibition de la vessie par les liquides purs sont très peu nombreuses. Liebig¹ a trouvé que la vessie de porc absorbait en 24 heures 356 % d'eau, résultat qui se rapproche du nombre 384 que j'ai obtenu ; c'est la seule des trois déterminations qu'il a effectuées sur cette membrane, que je puisse comparer aux miennes. La vessie de bœuf, dont il a fait usage, n'absorbe dans le même temps que 268 % d'eau. Doumer² n'a opéré que sur le parchemin animal, dont le coefficient d'imbibition en 24 heures : 161, est bien inférieur à celui de la vessie. Enfin, Tammann³ s'étant adressé à des vessies simplement desséchées à

¹ Liebig, *loc. cit.*, p. 374.

² Doumer, *loc. cit.*, p. 93.

³ Tammann, *Zeit f. phys. Chem.*, t. XXII, p. 490.

l'air, je ne parle que pour mémoire des deux déterminations qu'il a faites avec l'alcool méthylique et l'éther.

Variations dans l'imbibition d'une même membrane. — Il n'est pas sans intérêt de revenir sur les variations accidentelles que j'ai signalées plus haut dans la valeur d'un même coefficient d'imbibition et qu'on ne peut éviter qu'au prix de soins minutieux. Ces variations conservent une allure capricieuse, tant qu'elles se manifestent dans une série de mesures faites sur des vessies distinctes ; elles revêtent au contraire, semble-t-il, un caractère systématique, lorsqu'elles proviennent d'une différence dans l'état initial de membranes identiques.

Nous avons vu, en effet, qu'un lavage préalable à l'eau produisait toujours une diminution du pouvoir d'imbibition. Nous avons reconnu aussi que deux déterminations successives, effectuées sur la même membrane, conduisaient à deux valeurs discordantes, la seconde étant inférieure à la première. Or, si nous comparons, pour ces dernières expériences, la diminution du coefficient d'imbibition à la perte de poids corrélative, subie par la membrane, nous trouvons que ces deux facteurs sont étroitement liés l'un à l'autre.

Imbibition de 15 minutes dans :	Diminution du pouvoir d'imbibition.	Perte de poids o/o.
—	—	—
Eau	21 ^{cmc} 9	19 ^{gr} 8
Alcool méthylique . . .	7, 7	3, 7
Benzine	0, 6	0, 2
Chloroforme	0, 5	0, 2
Xylène	0, 7	0, 6
Toluène	2, 2	0, 9
Sulfure de carbone . .	0, 5	0, 4

Dès lors, il m'a paru vraisemblable d'admettre que les matières solubles de la vessie, dont l'élimination plus ou moins complète au cours de l'imbibition se traduit par une diminution du poids de la membrane, possédaient une affinité plus ou moins accentuée pour les liquides imbibants, mais en tous cas supérieure à celle des autres substances de la vessie pour ces mêmes liquides. Leur disparition progressive expliquerait ainsi naturellement les variations observées.

J'ai cherché et trouvé la confirmation expérimentale de cette hypothèse dans l'étude de ces substances solubles, tant au point de vue de leur nature qu'à celui de leurs propriétés absorbantes.

Examen chimique des substances solubles de la vessie de porc.

J'ai examiné séparément les matières extractives obtenues par traitement à l'alcool méthylique et à l'eau, ces deux dissolvants étant les liquides pour lesquels la vessie a les coefficients d'imbibition les plus élevés.

Examen des substances solubles dans l'alcool méthylique. — En épuisant à froid par l'alcool méthylique anhydre des morceaux de vessie de porc, préalablement dégraissés à l'éther et séchés dans le vide sulfurique, on obtient une liqueur jaune ambré, très limpide. Par addition d'eau, la solution louchit légèrement ; l'éther et le chloroforme y produisent un précipité floconneux abondant, l'alcool éthylique un faible précipité.

Après évaporation de cette solution au bain-marie ou dans le vide sulfurique, il reste un produit jaune-clair, semi-fluide à 100° ; le microscope y décèle la présence d'une substance amorphe, à granulations protoplasmiques, d'aiguilles souvent réunies en rosaces et de cristaux cubiques. Ce produit se redissout entièrement dans l'alcool méthylique ; il n'est que partiellement soluble dans l'éther, le chloroforme et l'alcool éthylique, en laissant un résidu où l'on retrouve les cristaux précédents et que l'eau dissout facilement.

Partie soluble dans l'éther. — La solution éthérée abandonne, par évaporation du dissolvant, un produit jaune clair, amorphe, presque liquide à 100° et brunissant rapidement à cette température. Intégralement soluble dans le chloroforme, il ne donne avec l'eau qu'une pseudo-solution tenant en suspension des filaments et des globules blanchâtres.

Par ébullition avec l'eau de baryte, on obtient un précipité barytique, d'où l'acide chlorhydrique étendu et chaud sépare des acides

gras se solidifiant par refroidissement. La solution, filtrée après l'action de l'eau de baryte et traitée successivement ¹ par l'acide carbonique, l'acide sulfurique, le carbonate de calcium et le chlorure de baryum, abandonne par concentration des cristaux aiguillés de glycérophosphate de calcium. Après calcination avec l'azotate de potasse, le molybdate d'ammoniaque donne un abondant précipité de phosphomolybdate.

Ces réactions sont identiquement celles que présentent les lécithines ordinaires, produits fort répandus dans l'organisme animal. Le microscope polarisant m'a d'ailleurs montré nettement à plusieurs reprises, sous certaines conditions dont je n'ai su me rendre maître, la croix de polarisation des lécithines, décrite par Dastre et Morat ².

Partie insoluble dans l'éther. — Par addition de 4 volumes d'éther anhydre à 1 volume de solution méthylique, il se forme un précipité volumineux qui, par dessiccation à basse température, se contracte en une masse blanche, cireuse, soluble dans l'eau en une liqueur jaunâtre, épaisse, renfermant au microscope des grains et des filaments.

En épuisant par l'éther le produit de l'évaporation de la solution méthylique, la partie insoluble conserve un aspect confusément cristallin : ce résidu, traité par la chaux sodée, dégage de l'ammoniaque ; il donne avec l'eau la même solution visqueuse que précédemment. Presque insoluble dans l'alcool éthylique absolu, il se dissout complètement dans l'alcool chaud à 90° et partiellement dans l'acide acétique qui laisse un résidu minéral.

La solution aqueuse ne précipite pas sensiblement par les réactifs alcaloïdiques (tannin, acide phosphotungstique, iodure double de potassium et de mercure). Elle ne donne pas la réaction du biuret, ne réduit pas la liqueur cupro-potassique et n'est colorée ni par le réactif de Millon ni par l'iode. Elle précipite par l'acétate basique de plomb, le chlorure d'or, le chlorure de platine.

De même que les lécithines, le produit renferme de l'acide phosphorique combiné qu'on peut mettre en évidence après traite-

¹ *Encyclopédie chimique*, t. LIII, 1, p. 572.

² Dastre et Morat, *C. R.*, t. LXXIX, p. 1081, 1874.

ment par l'eau de baryte et calcination avec l'azotate de potasse; il contient en outre une petite quantité de sels minéraux, phosphates alcalins et chlorure de sodium.

Cette substance me paraît se rapprocher des nucléines par ses réactions et notamment du protagon, avec lequel elle offre de grandes analogies.

Composition de l'extrait méthylique. — En résumé, la vessie de porc, préalablement dégraissée et séchée, abandonne à l'alcool méthylique anhydre, avec un peu de phosphates et de chlorures alcalins, un mélange de lécithine et d'un corps que je crois être le protagon.

Les quantités de matières solubles, ainsi enlevées à la vessie, sont les suivantes, rapportées à 100 gr. de membrane sèche :

Partie insoluble dans l'éther (sels minéraux et protagon).	=	4 ^{gr} 44
Partie soluble dans l'éther (lécithines).....	=	4. 19
		8. 63
Résidu total obtenu.....	=	8. 83

Propriétés absorbantes de l'extrait méthylique. — Si l'affinité que manifeste la vessie de porc pour l'alcool méthylique est vraiment due, en partie tout au moins, à la présence dans la membrane de ces substances solubles, celles-ci doivent avoir, vis-à-vis de l'alcool méthylique, des propriétés absorbantes plus marquées que vis-à-vis des autres dissolvants moins actifs ou inactifs.

Pour vérifier cette hypothèse, des poids connus du produit, desséché dans le vide sulfurique, ont été placés sous des cloches renfermant de l'air saturé de vapeurs d'alcool méthylique, d'alcool éthylique ou d'éther. Les augmentations de poids ont été déterminées à intervalles réguliers et les résultats obtenus montrent que l'absorption de l'alcool méthylique est beaucoup plus énergique que celle de l'alcool éthylique ou de l'éther.

Durée du séjour.	Poids de dissolvant absorbé par 100 ^{gr} extrait.		
	Alcool méthylique.	Alcool éthylique.	Éther.
1 jour	287 ^{gr}	120 ^{gr}	66 ^{gr}
3 »	424	198	83
5 »	551	244	94
7 »	640	285	98
9 »	715	323	109

Propriétés absorbantes de l'extrait éthylique. — L'alcool éthylique n'enlève à la vessie qu'une quantité notablement plus faible de matières solubles. En épuisant cette membrane sèche par l'alcool absolu, ainsi que je l'ai fait par l'alcool méthylique, je n'ai obtenu que 2^{gr}9 d'extrait pour 100 gr. de vessie.

L'absorption des vapeurs d'alcool éthylique par ce produit est très voisine de celle observée plus haut avec l'extrait méthylique.

Durée du séjour.	Poids d'alcool éthylique absorbé par 100 ^{gr} extrait.
—	—
2 jours	230 ^{gr}
5 »	314
9 »	337

Examen des substances solubles dans l'eau. — La vessie de porc, dégraissée et séchée, épuisée à froid par l'eau distillée privée d'acide carbonique, donne une solution jaunâtre, légèrement opalescente, qui renferme des produits complexes.

Les méthodes ordinaires de recherches permettent de caractériser dans cette solution la présence des matières albuminoïdes suivantes :

1^o Une nucléo-albumine, précipitable par le sulfate de magnésie en excès, le sulfate d'ammoniaque à 270 gr. par litre (volumes égaux de solution et de sulfate d'ammoniaque saturé à 15°) ou par simple addition d'acide acétique. Dans le produit de la calcination, avec l'azotate de potasse, du précipité albumineux, préalablement purifié, j'ai toujours obtenu les réactions positives de l'acide phosphorique.

2^o Des albumines précipitables par l'acide azotique ou le sulfate d'ammoniaque en excès. La coagulation par la chaleur présente deux maxima d'intensité, l'un vers 55°, l'autre vers 80°, qui paraissent correspondre à deux variétés d'albumines.

Je n'ai trouvé ni albumoses, ni peptones, ce qui semble plaider en faveur du bon état de conservation de la membrane.

La solution, complètement débarrassée des matières protéiques de façon à ne plus donner la réaction du biuret, est successivement traitée par l'acétate neutre de plomb et par l'acétate de plomb ammoniacal.

J'ai constaté que les deux précipités et la liqueur, examinés séparément, après élimination du plomb par H^2S , suivant la méthode de Gautier, renfermaient, comme il était à prévoir, des bases créatiniques et xanthiques (parmi lesquelles j'ai identifié la créatine, la xanthine et la sarcine) et des traces d'acide urique et d'acide sarcolactique.

La calcination au rouge faible de l'extrait sec donne un résidu minéral, intégralement soluble dans l'eau acidulée par l'acide azotique et que j'ai reconnu être formé de phosphates terreux (calcium, magnésium et traces de fer) et de phosphates, sulfates et chlorures alcalins (potassium et un peu de sodium). Ces sels sont, en effet, les constituants minéraux des tissus musculaire et conjonctif.

Analyse quantitative. — J'ai déterminé parallèlement l'extrait sec par dessiccation à 100° et par évaporation dans le vide sulfurique : le poids obtenu dans le premier cas est légèrement inférieur à celui trouvé dans le second.

J'ai dosé la nucléo-albumine par la méthode de Hammarsten¹. La solution est saturée par le sulfate de magnésie; après 48 heures, le précipité est lavé sur filtre taré avec une solution saturée de sulfate de magnésie; le filtre est maintenu à 110° pendant 4 heures, lavé à l'eau pour éliminer le sulfate, desséché à 100° et pesé.

L'albumine a été dosée par coagulation à 100° , en solution faiblement acidulée par l'acide acétique, après élimination des nucléo-albumines, soit par le sulfate d'ammoniaque à 250 gr. par litre, soit par le sulfate de magnésie en excès : les résultats ont été concordants.

Enfin, comme vérification, j'ai précipité tous les albuminoïdes par la chaleur, après légère acidification par l'acide acétique.

La solution étant privée des matières protéiques par le traitement précédent, l'évaporation à 100° m'a donné le poids des produits non albuminoïdes et la calcination le poids du résidu minéral.

La composition de l'extrait est quelque peu variable pour chaque vessie, qu'on épuise par l'eau; aussi les chiffres ci-dessous ne sont-ils qu'une moyenne de résultats provenant de plusieurs analyses.

¹ *Encyclopédie chimique*, t. LII, p. 94.

	Pour 100 ^{gr} membrane.	Pour 100 ^{gr} extrait.
Extrait sec.	12 ^{gr} 90	100 ^{gr} 00
Matières albuminoïdes.	2. 53	19, 61
Nucléo-albumines.	0, 47	3, 64
Albumines.	2, 05	15, 89
Bases xanthiques et créatiniques.	8, 08	62, 63
Matières minérales.	2, 62	23, 31
	13, 22	102, 47

Propriétés absorbantes de l'extrait aqueux. --- L'extrait sec, obtenu par dessiccation de la solution dans le vide sulfurique, présente des propriétés hygroscopiques très marquées : placé dans l'air saturé de vapeur d'eau, il augmente de poids, ainsi que le montrent les nombres suivants :

Durée du séjour.	Poids d'eau absorbé pour 100 ^{gr} extrait.
1 jour	157 ^{gr}
3 »	269
5 »	365
7 »	409
9 »	451

Au contraire, placé dans les mêmes conditions, en présence de vapeur d'alcool éthylique, il ne manifeste pour ce produit qu'une faible affinité. De plus, si l'on élimine, par évaporation dans le vide sulfurique, l'alcool absorbé et qu'on soumette le résidu à l'action de la vapeur d'eau, on retrouve des nombres voisins de ceux du tableau précédent ; d'où l'on peut conclure que l'affinité de l'extrait pour l'eau n'a pas été modifiée par l'absorption d'alcool éthylique.

Durée du séjour.	Alcool absorbé o/o.	Eau absorbée o/o.
1 jour	29 ^{gr}	165 ^{gr}
3 »	53	281
5 »	67	361
7 »	79	419
9 »	84	461

Conclusions sur les propriétés absorbantes des substances solubles de la vessie de porc. — Il semble donc établi que les membranes animales renferment diverses substances solubles, possédant respectivement pour les liquides actifs une grande affinité. Pour que leur élimination suffise à expliquer la diminution du pouvoir d'imbibition de la membrane, il faut que ces substances aient pour les liquides actifs une affinité *supérieure* à celle de la membrane même.

Il est facile de s'en assurer, dans le cas de l'eau par exemple, en déterminant les augmentations de poids qu'éprouve un morceau de vessie sèche, au cours de son séjour dans l'air saturé de vapeur d'eau.

Durée du séjour,	Poids d'eau absorbée % par		$\frac{p_e}{p_v}$
	vessie = p_v	extrait aqueux = p_e	
—	—	—	—
1 jour	53 ^{gr}	160 ^{gr}	3,0
3 »	81	275	3,3
5 »	96	363	3,8
7 »	106	414	3,9

Ainsi, en un jour, le poids p_e d'eau absorbée par l'extrait aqueux est 3 fois plus grand que le poids p_v d'eau absorbée par la membrane neuve dans les mêmes conditions; de plus la valeur croissante du rapport $\frac{p_e}{p_v}$ montre que l'augmentation de poids en fonction du temps est plus rapide dans le premier cas que dans le second.

Dès lors, les anomalies que nous avons rencontrées dans la détermination des coefficients d'imbibition des membranes animales cessent d'être surprenantes: elles sont justiciables de la présence, en quantité plus ou moins grande, dans les membranes, de certaines substances chimiques, douées de propriétés absorbantes éminemment actives, dont la teneur règle dans une large mesure les variations des pouvoirs d'imbibition.

Osmose.

L'osmose à travers les membranes animales a été l'objet de nombreuses expériences qui, au point de vue de la connaissance causale du phénomène, n'ont guère abouti qu'à mettre en évidence la diffi-

culté des recherches et la complexité du problème. Elles n'ont d'ailleurs porté que sur l'osmose des solutions, sans toucher à la question que j'envisage ici, celle de l'osmose des liquides purs.

J'ai tenu tout d'abord à vérifier un point sur lequel il m'importait d'être fixé. Presque toutes les membranes animales sont formées de feuillets de tissus différents, accolés les uns aux autres, de telle sorte que les deux faces de la membrane ne sont pas histologiquement identiques. Or plusieurs auteurs, parmi lesquels Matteuci et Cima¹, Gayon², Doumer³, ont trouvé que l'intensité de l'osmose était différente, pour les mêmes liquides, selon que l'osmose se produisait de la face interne vers la face externe de la membrane, ou inversement; ils ont montré qu'en général la vitesse de passage était plus grande, quand le courant principal allait de la face interne vers la face externe et que, d'autre part, le phénomène était d'autant plus intense que la membrane était physiologiquement moins altérée. Sans entrer dans l'étude de cette question qui sortait du cadre que je m'étais tracé, j'ai voulu me rendre compte de l'importance que conservait cette variation, lorsqu'on s'adressait, comme moi, à des membranes mortes, soumises à l'action successive de l'éther et du vide sec.

J'ai donc mesuré les débits osmotiques de l'eau vers l'alcool absolu et vers l'alcool à 50°, en procédant par déterminations jumelles, dans lesquelles deux morceaux contigus d'une même vessie de porc étaient montés avec la face externe du côté de l'eau pour une expérience, du côté de l'alcool pour l'autre. Voici les nombres que j'ai obtenus :

		Face externe vers H ² O		Face externe vers C ² H ⁶ O	
		Débit.	Tempér.	Débit.	Tempér.
C ² H ⁶ O absolu.	I.	0,107	12°9	0,120	12°3
	II.	0,110	12,9	0,120	12,5
		0,109		0,120	
C ² H ⁶ O à 50°.	I.	0,115	12,4	0,140	12,9
	II.	0,121	12,4	0,125	12,3
		0,118		0,133	

¹ Matteuci et Cima, *Ann. de Chim. et de Phys.* [3], t. XIII, p. 78, 1845.

² Gayon, *C. R.*, t. LXXVIII, p. 848, 1874.

³ Doumer, *loc. cit.*, p. 137.

Ces résultats, tout en confirmant les recherches de Matteuci et Cima, montrent que la variation du débit pour les membranes des-séchées n'est pas considérable et ne dépasse guère 0,1 en valeur relative. Néanmoins, il était nécessaire de se prémunir contre cette cause d'erreur et, dans toutes les expériences avec la vessie de porc, j'ai tourné la face externe de la membrane vers le liquide le plus actif, c'est-à-dire vers celui dont la vitesse de passage était la plus grande.

Des essais préliminaires que je fis avant d'aborder les mesures définitives de débit osmotique, résulta bientôt pour moi cette constatation qu'il me fallait observer, dans le choix et l'emploi des membranes, les mêmes précautions que pour la détermination des coefficients d'imbibition. Je ne reviendrai donc pas sur ce sujet : il me suffira d'ajouter que l'épaisseur du diaphragme imbibé d'eau était en moyenne de 0^{mm}17 et que dans les expériences : eau-alcool éthylique, cette épaisseur a varié de 0^{mm}14 à 0^{mm}20.

L'osmose des liquides purs, à travers la vessie de porc comme à travers le caoutchouc vulcanisé, présente les mêmes caractères généraux, à la nature des liquides près. C'est ainsi qu'il ne se produit aucune osmose apparente entre l'alcool éthylique et l'éther ; au contraire, les liquides actifs, tels que l'eau, l'alcool méthylique, passent assez rapidement vers l'alcool éthylique qui, de son côté, traverse en sens inverse la membrane.

Débits osmotiques relatifs à l'alcool éthylique. — J'ai déterminé, dans les mêmes conditions qu'avec le caoutchouc, les débits osmotiques, relatifs à l'alcool éthylique, d'un certain nombre de liquides purs, à travers la vessie de porc. Le régime régulier de débit constant s'établit et se maintient d'une façon très nette, du moins avec l'eau, l'alcool méthylique et l'acétate d'éthyle dont les vitesses de passage sont assez grandes. Avec la plupart des liquides à osmose lente, j'ai constamment observé, au contraire, une diminution très rapide du débit, sans que je puisse expliquer ce fait par une diosmose d'intensité anormale. J'ai vainement essayé d'éviter cet inconvénient en purifiant de nouveau les produits, en faisant varier l'état initial de la membrane par immersion préalable dans l'alcool ou dans le liquide actif.

Ces circonstances font que je n'ai pu arriver à obtenir, avec la vessie de porc, des nombres aussi concordants qu'avec le caoutchouc.

Dans les exemples suivants, j'ai consigné, à côté du débit osmotique apparent W, la température T de l'expérience et, pour l'eau, l'épaisseur (en millimètres) E de la membrane.

	Alcool méthylique.		Eau.			Chloroforme.		Benzine.	
	W	T	W	E	T	W	T	W	T
I.	2,08	11°,4	5,38	0,20	11°,9	0,68	11°7	0,53	11°6
II.	1,87	12, 7	5,16	0,20	13, 0	0,61	13,1	0,51	12,5
III.	1,79	13, 0	6,73	0,17	11, 8	0,59	12,0		
IV.	2,12	12, 8	7,44	0,14	14, 1				
V.			7,66	0,14	14, 1				

J'ai résumé, dans le tableau ci-après, les valeurs moyennes des résultats obtenus : je désigne toujours par T la température moyenne, par W le débit osmotique apparent et par I le coefficient initial d'imbibition (5 minutes).

Liquides.	T	W	I	$\frac{W}{I}$
Eau	12°9	6 ^{cmc} 47	122 ^{cmc}	0,053
Acide acétique	14,3	— 2, 74	68,0	
Alcool méthylique	12,5	1, 88	28,7	0,065
Acétate d'éthyle	12,1	1, 07	20,0	0,053
Benzoate d'amyle	11,9	0, 78	8,7	0,090
Alcool amylique	12,1	0, 77	7,2	0,106
Acétate d'amyle	11,7	0, 73	6,8	0,107
Chloroforme	12,3	0, 63	5,5	0,114
Benzine	12,1	0, 52	5,0	0,104

Nous voyons qu'ici encore *les débits osmotiques et les coefficients initiaux d'imbibition varient de la même manière*¹. La relation de

¹ L'anomalie que présente l'acide acétique ne saurait infirmer la conclusion précédente : j'ai eu la curiosité d'étudier l'osmose de l'acide acétique et de l'alcool éthylique, bien que la formation d'acétate d'éthyle, résultant de la combinaison des deux liquides au sein de la membrane, permet de prévoir une altération des apparences osmotiques. Cette altération a été plus profonde que je ne m'y attendais : le sens même de l'osmose a été changé et tout se passe comme si l'alcool éthylique traversait le diaphragme beaucoup plus vite que l'acide acétique. Au reste, l'état de

proportionnalité qui semblait se dégager des résultats relatifs au caoutchouc prend maintenant un caractère plus complexe : les valeurs du quotient $\frac{W}{I}$ se partagent en deux groupes se rattachant, l'un aux liquides très actifs, l'autre aux liquides peu actifs.

Débits osmotiques relatifs à l'éther. — Dans une deuxième série de déterminations, j'ai mesuré, en remplaçant l'alcool éthylique par l'éther, les débits apparents de l'eau, de l'acide acétique et de l'alcool méthylique, par rapport à l'éther ; l'avancement du ménisque dans le tube mesureur est très régulier. J'ai comparé les nombres W_e , ainsi obtenus aux températures T , avec les débits précédents W_a , relatifs à l'alcool éthylique.

Liquides.	W_a	W_e	T
Eau	6 ^{cmc} 47	1 ^{cmc} 66	12°5
Acide acétique	— 2, 74	0, 60	14,0
Alcool méthylique	1, 88	1, 48	13,0

Ainsi le débit apparent, qui résulte du passage de l'alcool méthylique à travers la vessie, est à peu près le même, que l'osmose se produise vers l'alcool éthylique ou qu'elle se produise vers l'éther ; c'est là une remarque analogue à celle que nous avons déjà formulée à propos de l'osmose des liquides à travers le caoutchouc, sans que nous prétendions en conclure à une prédominance exclusive de l'affinité membrane-liquide actif sur l'intensité du phénomène.

En ce qui concerne l'eau et l'acide acétique, les résultats sont loin d'être ceux auxquels on pourrait s'attendre tout d'abord. L'acide acétique passe bien cette fois vers le liquide inactif, mais son débit est inférieur à celui de l'alcool méthylique, alors que, d'après les coefficients d'imbibition, il devrait lui être supérieur. D'autre part, le débit osmotique de l'eau par rapport à l'éther est beaucoup plus faible que

la membrane s'était considérablement modifié pendant l'expérience : au lieu de conserver sa forme primitive et de présenter comme d'ordinaire un aspect corné, translucide, elle était opaline, extrêmement gonflée et renfermait des poches interstitielles, pleines de liquide. L'eau formée dans la réaction peut expliquer cette inversion de l'osmose.

le même débit relatif à l'alcool éthylique. Il semble bien qu'on soit là en présence de cas d'exception, dans lesquels les conditions ordinaires de l'osmose sont modifiées.

Nous avons vu, en effet, que l'acide acétique contracte avec les substances de la vessie une combinaison assez stable : il n'y a donc rien de surprenant à ce que le passage de l'acide acétique à travers la membrane soit retardé, en raison même de la stabilité de cette combinaison.

De même, l'osmose de l'eau vers l'éther offre cette particularité nouvelle que les deux liquides ne sont pas miscibles en toutes proportions. Au bout de peu de temps, l'éther est saturé d'eau, ce qui n'empêche pas l'eau de continuer à traverser la membrane avec une vitesse constante, de sorte qu'on retrouve, après l'expérience, du côté de l'éther, une quantité d'eau plus ou moins grande qui s'en est séparée. Ce fait que *l'osmose de l'eau persiste, très régulière, vers un liquide qui en est saturé*, montre bien que l'affinité de la membrane pour les liquides exerce sur les phénomènes osmotiques une influence qui peut rester déterminante, alors que les affinités réciproques des liquides n'ont presque plus à entrer en ligne de compte. En même temps, la diminution dans le débit de l'eau, selon que l'osmose se produit vers l'alcool ou vers l'éther, prouve que l'inertie des deux liquides l'un pour l'autre affaiblit notablement l'intensité du phénomène.

MEMBRANE DE PAPIER PARCHEMIN

Les recherches concernant l'imbibition et l'osmose avec le papier parchemin ont toutes porté sur des membranes provenant d'un même rouleau de papier, dont l'épaisseur variait de 0^{mm}104 à 0,121 (papier sec) ou de 0,134 à 0,142 (papier imbibé d'eau). J'ai fait quelques expériences complémentaires avec du papier parchemin d'origine différente, afin d'étudier l'influence de l'épaisseur et de la qualité.

Imbibition.

Dans le but d'assurer, pour toutes les mesures d'imbibition, un même état initial de la membrane, les morceaux de papier parchemin sont placés, sans traitement préalable, dans le vide sulfurique d'où on les retire au fur et à mesure des besoins.

La dessiccation est assez rapide : en 3 jours, la membrane perd environ 13 % d'humidité et son poids reste désormais constant. Ainsi déshydraté, le papier parchemin est extrêmement avide d'eau : enfermé à cet état dans un exsiccateur ordinaire dont l'acide sulfurique est déjà ancien, il enlève de l'eau à celui-ci ; mis ensuite en présence d'acide sulfurique, neuf, il reprend son poids primitif.

Papier parchemin, du vide sulfurique. = 0^{gr} 1178

Mis 16 heures dans exsiccateur, sur SO⁴H² ancien. = 0. 1198

Remis dans le vide (7 heures), sur SO⁴H² neuf. . . = 0. 1182

Mis 14 heures dans exsiccateur, sur SO⁴H² neuf. . = 0. 1178

Les propriétés absorbantes du papier parchemin ne sont, pas plus que celles des tissus animaux, indépendantes de l'origine de la membrane : trois échantillons de provenances diverses, plongés dans l'eau, ont absorbé, pour 100 gr. de parchemin :

En 15 minutes.	80,5	68,9	59,5
En 12 heures.	92,0	76,5	73,0

Les nombres les plus élevés se rapportent au papier dont j'ai fait, par la suite, un usage exclusif.

Mais son emploi doit, en outre, être subordonné à des règles analogues à celles que nous avons formulées pour les membranes animales : on ne saurait autrement éliminer les variations accidentelles, auxquelles, ici encore, sont sujets les coefficients d'imbibition et qui revêtent d'ailleurs la même physionomie.

C'est ainsi que, si l'on effectue sur une seule membrane deux déterminations successives de capacité d'absorption, le second résultat est toujours plus faible que le premier et cette variation est corrélative d'une perte de poids subie par la membrane : nous trouvons par exemple avec l'eau (15 minutes) 80,5 dans la première expérience et 75,6 dans la seconde.

De même, les membranes desséchées après un lavage prolongé n'accusent plus qu'un pouvoir d'imbibition bien inférieur à celui qu'on obtient à partir des membranes mises d'emblée dans le vide sulfurique. Voici, pour l'un et l'autre cas, deux séries de valeurs, correspondant à la détermination du coefficient d'imbibition (15 minutes) relatif à l'eau.

Sans lavage.	Après lavage.
80,5	73,2
80,3	74,8
80,2	69,2
79,6	72,7

On voit que, lorsqu'on s'adresse pour les mesures à des morceaux de papier parchemin, provenant d'une même feuille et desséchés dans le vide sulfurique, *sans lavage préalable*, on obtient des résultats concordants. Ce sont précisément là les conditions initiales dans lesquelles je me suis placé pour les expériences définitives.

En dehors de l'eau, je n'ai pas rencontré de liquide pour lequel le papier parchemin ait une affinité marquante : les alcools, les carbures, les acides organiques, les éthers ne sont pour ainsi dire pas absorbés. Les coefficients d'imbibition, pour une durée de 15 minutes, sont les suivants :

	I
Eau	= 80,0
Acide acétique	= 3,5
Alcool méthylique	= 1,9
Alcool éthylique	= 1,0
Alcool butylique	= 1,6
Alcool amylique	= 2,3
Toluène	= 1,4
Oxyde d'éthyle	= 1,1
Sulfure de carbone	= 0,8

Nous n'avons plus toute une échelle de liquides à pouvoirs d'imbibition décroissants, telle que l'ont offerte le caoutchouc et, à un moindre degré, la vessie de porc. De l'eau, seul liquide actif, nous tombons brusquement, avec le papier parchemin, à des liquides pratiquement inactifs.

Je n'ai donc pu étudier que pour l'eau la variation, en fonction du temps, du coefficient d'imbibition I. Dans les premières minutes de l'immersion, le parchemin s'empare de l'eau avec énergie ; mais, au bout de 10 minutes, l'accroissement du coefficient d'imbibition devient déjà très faible.

Durée d'immersion.	I
1 minute	72,3
2 »	76,0
5 »	79,7
10 »	80,2
15 »	80,5
30 »	80,6

La quantité d'eau absorbée continue ainsi à augmenter lentement ; elle subit, pour une durée d'immersion de 1 h. 1/2 à 2 heures, une chute peu marquée, mais d'observation constante ; puis elle reprend sa marche ascendante à peine accusée et atteint en 12 heures sa valeur maximum : 92.

Durée d'immersion.	I
0 ^h 30 ^m	81,0
1 0	81,9
1 30	82,9
2 0	81,0
2 30	81,0
3 0	81,2
12 0	92,0

Doumer¹ avait obtenu, pour coefficients d'imbibition à saturation de deux feuilles de papier parchemin, les nombres 59,1 et 51.

Osmose.

Les propriétés osmotiques du papier parchemin ont été depuis longtemps mises en évidence, sous un jour spécial, par Graham² et utilisées industriellement par Dubrunfaut³ : ces deux savants ont montré que, dans le cas des mélanges de solutions, la diosmose

¹ Doumer, *loc cit.*, p. 92.

² Graham, *Ann. de chim.* [3], t. LXV, p. 129, 1862.

³ Dubrunfaut, *C. R.*, t. LXVI, p. 354, 1868.

affectait des valeurs fort différentes, ce qui permettait une séparation plus ou moins complète des substances dissoutes. Baranetzky¹ et Pfeffer² ont fait aussi porter leurs recherches sur l'osmose des solutions à travers cette membrane, mais leur attention n'a pas été non plus attirée vers l'osmose des liquides purs dont nous allons nous occuper ici.

L'eau est le seul liquide actif pour le papier parchemin; c'est aussi le seul qui puisse subir, dans des conditions favorables, un transport osmotique de quelque intensité et favoriser par surcroît le passage diosmotique d'une substance. Aussi ai-je dû me borner à mesurer le débit osmotique de l'eau vers différents liquides inactifs, tels que les alcools et l'acide acétique. J'ai obtenu les résultats suivants, dans lesquels W représente le débit osmotique apparent de l'eau et T la température de l'expérience :

Liquides inactifs.	W	T
Alcool méthylique.....	13 ^{me} 13	14° 5
Alcool éthylique.....	12, 32	14, 5
Acide acétique.....	11, 16	14. 0
Alcool butylique.....	4, 53	14, 6
Alcool amylique.....	2, 31	14, 5

Les débits vers l'alcool méthylique, l'alcool éthylique et l'acide acétique sont assez voisins. L'osmose vers les alcools butylique et amylique est beaucoup plus faible : on peut remarquer que ces derniers liquides ne sont pas, comme les premiers, miscibles avec l'eau en toutes proportions.

Examen chimique de l'extrait aqueux du papier parchemin.

Les variations anormales, qu'on observe parallèlement dans l'imbibition du papier parchemin et de la vessie de porc, m'ont conduit, par analogie, à admettre que le parchemin végétal contient des substances

¹ Baranetzki, *loc. cit.*

² Pfeffer, *loc. cit.*, p. 67, 73 et 117.

solubles dans l'eau, plus hygroscopiques que la membrane elle-même, et dont l'élimination entraîne une diminution progressive du pouvoir d'imbibition. J'ai donc examiné, au point de vue de sa composition et de ses propriétés absorbantes, le produit d'épuisement par l'eau du papier parchemin.

En remplissant un vase cylindrique de morceaux de parchemin végétal, recouvrant d'eau froide et laissant en contact pendant quelques heures, on obtient une liqueur limpide, de couleur jaune paille, à réaction très faiblement acide. Par évaporation spontanée à la température ordinaire dans le vide sulfurique ou par évaporation au bain-marie, cette solution abandonne un résidu brun clair, semi-fluide à chaud, visqueux à froid, dont une partie se solidifie par le repos en masse blanche.

Ce produit est extrêmement hygroscopique : placé, après dessiccation complète, dans l'air saturé de vapeur d'eau, à la température moyenne de 16°, il augmente rapidement de poids et peut ainsi absorber plus de 4 parties d'eau, ainsi que le montre le tableau suivant :

Durée de séjour.	Eau absorbée o/o.	Durée de séjour.	Eau absorbée o/o.
1 jour.	107	9 jours.	334
2 »	168	11 »	348
3 »	208	12 »	350
4 »	239	13 »	355
5 »	273	15 »	374
6 »	294	17 »	386
7 »	311	19 »	397
8 »	323	21 »	414

Aussi la dissolution dans l'eau est-elle aisée ; elle n'est pourtant pas intégrale et j'ai toujours obtenu dans cette opération un très faible résidu cristallin de sulfate de calcium. D'ailleurs, dans la liqueur même, on trouve l'acide sulfurique en quantité notable, dont une partie minime à l'état libre ; cette dernière ne saurait suffire à expliquer les propriétés hygroscopiques du produit.

La solution aqueuse dévie à droite le plan de la lumière polarisée et n'est pas colorée par l'iode. Elle réduit abondamment le tartrate cupro-potassique et l'azotate d'argent ammoniacal et brunit par chauffage avec les alcalis. L'acide picrique, en liqueur alcaline, donne

une coloration rouge intense d'acide picramique et le sulfate d'indigo est décoloré en présence du carbonate de sodium. L'acétate basique de plomb ne produit qu'un léger précipité, alors que l'acétate de plomb ammoniacal provoque une volumineuse précipitation, avec coloration rose à chaud.

Enfin une addition suffisante d'alcool donne naissance à un précipité floconneux, peu abondant, ne se dissolvant que partiellement dans l'eau ; cette partie soluble est constituée par une cellulose analogue à celle décrite par Guignet¹.

En opérant comparativement sur la solution primitive et sur celle obtenue par dissolution de l'extrait sec à 100°, je n'ai remarqué aucune différence dans les réactions.

Ces caractères tendent à démontrer, avec l'absence d'hydrocellulose et de dextrines colorables par l'iode, la présence du glucose comme élément dominant. J'ai identifié le dextrose par la formation d'acide saccharique² et la préparation de la phénylglucosazone.

L'oxydation ménagée du produit par l'acide azotique ($d = 1,15$) m'a fourni, après décomposition par l'azotate d'argent du sel acide de potassium, un sel d'argent dont la combustion a donné 51,4 % Ag (calculé pour saccharate d'argent : 50,9). Je n'ai pas observé, au cours de cette opération, formation d'acide mucique, qui indiquerait la présence du galactose provenant de l'hydrolyse de celluloses non fibreuses.

D'autre part, en chauffant le produit avec un excès d'acétate de phénylhydrazine, j'ai obtenu une osazone qui, après purification et cristallisation dans l'alcool étendu, fond à 200° et présente d'ailleurs tous les caractères de la phénylglucosazone. A froid, l'acétate de phénylhydrazine ne donne aucune hydrazone insoluble : il n'y a donc pas de mannose.

A côté du glucose, existent en outre, dans la solution alcoolique, d'autres substances dextrogyres, à pouvoir réducteur moins élevé que le glucose et susceptibles de se transformer en glucose sous l'action des acides dilués. C'est ce qui ressort des déterminations parallèles du degré polarimétrique et du pouvoir réducteur rapporté exclusivement au glucose.

¹ Guignet, *C. R.*, t. CVIII, p. 1258.

² Cross et Bevan, *La Cellulose*, Paris, 1900, p. 369.

	Pouvoir réducteur en glucose ‰ extrait.	Pouvoir rotatoire rapporté à 100 ^{gr} extrait.	Pouvoir rotatoire observé rapporté au glucose.
I.	68 ^{gr} 37	55°	79°
I. Après hydrolyse (1 heure)	84, 73	47	56
II.	68, 69	52	75
II. Après hydrolyse (3 heures)	92, 46	48	52

Ces substances se dissolvent avec le glucose dans l'alcool bouillant, en se transformant partiellement en produits moins facilement solubles et à pouvoir rotatoire graduellement croissant ; le dernier terme de cette série ne se dissout plus que très difficilement dans l'alcool et présente tous les caractères d'une dextrine non colorable par l'iode.

Ces propriétés permettent de voir dans ces substances des acides celluloso-sulfuriques. On sait en effet que, parmi les produits de transformation de la cellulose sous l'action de l'acide sulfurique concentré, on rencontre les acides celluloso-sulfuriques, de formule $C^{6n}H^{40n}O^{5n-x}(SO^4)^x$, corps extrêmement hygroscopiques, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Ils ne réduisent que peu ou pas la liqueur de Fehling ; leur pouvoir rotatoire à droite augmente à mesure que diminue leur teneur en acide sulfurique et peut atteindre une valeur supérieure à celui du glucose. En présence de l'eau, ils se transforment en glucose et acide sulfurique ; l'alcool les décompose plus rapidement que l'eau, en donnant des produits de moins en moins riches en acide sulfurique et finalement une dextrine spéciale, peut-être identique à la dextrine de bois.

Nous allons voir que cette présomption est confirmée par les résultats quantitatifs auxquels m'ont conduit le dosage de l'acide sulfurique, ainsi que la détermination des pouvoirs rotatoire et réducteur.

ANALYSE QUANTITATIVE.

1.000 grammes de papier parchemin sont épuisés méthodiquement par l'eau froide et la solution est amenée à un volume de 1 litre ; les résultats analytiques sont rapportés à 1 kg. de papier parchemin.

Extrait sec. — L'extrait sec à 100° est déterminé sur 50 cmcubes par évaporation au bain-marie et dessiccation dans le vide sulfurique jusqu'à poids constant :

Produits extractifs = $37^{\text{gr}} 485$.

Résidu cristallin. — Après évaporation de 650 cmcubes au bain-marie, l'extrait est repris par l'eau ; il reste un résidu très nettement cristallin, que j'ai reconnu être du sulfate de calcium et que je pèse sur filtre taré :

$$\text{CaSO}_4 = 0^{\text{gr}} 125.$$

Partie insoluble dans l'alcool à 60°. — J'additionne la solution aqueuse de 2 volumes d'alcool à 96° et j'abandonne 48 heures. Le précipité floconneux gris-brun qui s'est déposé au fond du vase est, après lavage à l'alcool à 96° et dessiccation à 100°, pesé sur filtre taré (poids du précipité = $0^{\text{gr}} 480$). La solution alcoolique sera examinée ultérieurement.

Je traite le contenu du filtre par l'eau chaude qui laisse un résidu insoluble.

La solution, de teinte jaune-orangé très franc, renferme une substance qui présente les plus grandes analogies avec la cellulose soluble de Guignet : elle n'est pas colorée par l'iode, ne réduit pas la liqueur de Fehling et n'a pas d'action sensible sur la lumière polarisée ; elle précipite abondamment par l'alcool et l'acétate de plomb.

La partie insoluble est encore du sulfate de calcium, accompagné de traces de silice, d'un peu d'alumine et d'oxyde de fer et d'une petite quantité de substance organique (cellulose insolubilisée ou matières gommeuses). Cette dernière est dosée par perte de poids au rouge sombre ; le résidu minéral est dissous dans l'acide chlorhydrique dilué, évaporé à siccité à 105°, repris par l'eau acidulée et traité par l'ammoniaque : le précipité calciné est formé de silice, alumine et oxyde de fer. Dans la liqueur filtrée et légèrement acidifiée, je précipite par le chlorure de baryum l'acide sulfurique que je calcule en sulfate de calcium.

Cellulose soluble.....	= 0,261
Cellulose insolubilisée.....	= 0,067
SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	= 0,047
CaSO ₄	= 0,101
	0,476
Partie insoluble dans alcool à 60°....	= 0,480

Acide sulfurique. — J'ai trouvé 0^{gr}408 d'acide sulfurique total en SO^4H^2 ; mais j'ai cherché à mettre en évidence, par des modes de dosage appropriés, les divers états sous lesquels l'acide sulfurique existe dans le produit.

1^o Dosage volumétrique par $\text{PO}^4\text{Na}^2\text{H}$ et l'hélianthine. — Les méthodes acidimétriques ordinaires ne pouvaient convenir au dosage de l'acide sulfurique libre, en présence des dérivés sulfonés de la cellulose. L'hélianthine définissant l'acide phosphorique comme monobasique, j'ai songé à employer, pour ce dosage, une solution titrée de phosphate bibasique de sodium, avec l'hélianthine pour indicateur; des essais préliminaires m'ont donné d'excellents résultats.

Je suis parti d'une solution d'acide sulfurique dans laquelle j'ai dosé pondéralement SO^4H^2 et qui m'a servi à déterminer le titre d'une solution de phosphate bibasique de sodium; ce titre a été contrôlé à l'aide d'une solution décime-normale d'acide chlorhydrique. J'ai obtenu pour l'analyse du produit :

$$\text{SO}^4\text{H}^2 \text{ libre} = 0^{\text{gr}} 049.$$

2^o Dosage volumétrique par la baryte et la phénolphthaléine. — L'eau de baryte, avec la phtaléine du phénol comme indicateur, sature, non plus seulement l'acide sulfurique libre, mais encore celui qui peut se trouver combiné à la cellulose. En présence du glucose, la teinte rouge tend à disparaître, mais cet affaiblissement est assez lent pour que le virage soit net : les résultats sont concordants.

$$\text{SO}^4\text{H}^2 (\text{libre} + \text{combiné à la cellulose}) = 0^{\text{gr}} 250.$$

3^o Dosage pondéral par digestion et ébullition avec BaCO^3 — J'ajoute à la solution aqueuse du carbonate de baryum chimiquement pur en poudre fine et je laisse digérer pendant 2 jours en agitant fréquemment; je porte alors à l'ébullition, laisse reposer et rassemble dans un filtre le mélange de carbonate et de sulfate de baryum. Après calcination du filtre, la masse est reprise par l'eau et l'acide chlorhydrique dilué et la solution est amenée par l'ammoniaque à légère acidité. Après 12 heures, je sépare le sulfate de baryum formé.

J'obtiens ainsi 0^{gr}310 SO^4H^2 . Ce nombre représente l'acide sulfurique libre et celui de CaSO^4 , ainsi que la moitié de l'acide sulfurique

combiné à la cellulose. Hönig et Schubert¹ ont en effet montré que les sels de Ba des acides celluloso-sulfuriques perdent dans l'eau bouillante la moitié de leur acide sulfurique.

A l'aide des dosages partiels ainsi effectués, il est facile de calculer l'acide sulfurique sous ses trois formes :

$$\begin{array}{rcl}
 \text{SO}^4\text{H}^2 \text{ libre} & \dots\dots\dots & = 0^{\text{gr}} 0,49 \\
 \text{» combiné à la cellulose.} & = & 0,201 \\
 \text{» combiné à la chaux.} & \dots\dots & = 0,161 \\
 & & \hline
 & & 0,411 \\
 \text{Vérifications : Trouvé pour SO}^4\text{H}^2 \text{ total.} & \dots\dots & = 0,408 \\
 \text{SO}^4\text{Ca calculé pour } 0,161 \text{ SO}^4\text{H}^2\dots & = & 0,223 \\
 \text{SO}^4\text{Ca séparé : } 0,125 + 0,101\dots & = & 0,226
 \end{array}$$

Solution alcoolique à 60°. — La solution alcoolique, précédemment obtenue, est évaporée au bain-marie et desséchée dans le vide sulfurique. J'introduis une portion connue de cet extrait dans une grande fiole d'Erlenmeyer et je la soumets à un épuisement fractionné, par additions successives d'alcool à 96°, en agitant et maintenant chaque fois à l'ébullition pendant 10 minutes.

Je sépare ainsi 4 fractions que j'amène chacune à un volume déterminé :

1° 100 cmcubes de solution jaune paille, qui laisse déposer par refroidissement une faible quantité de glucose cristallisé.

2° 400 cmcubes de solution jaune clair.

3° 250 cmcubes de solution jaune très pâle, limpide à froid.

4° Un résidu brun, visqueux à chaud, que je dessèche à l'étuve à 100°. Ce résidu se dissout facilement dans l'eau, en donnant une solution fortement colorée qui réduit encore la liqueur cupro-potassique, précipite par l'acétate basique de plomb et n'est pas colorée par l'iode. Il renferme encore du glucose et j'ai pu, par l'acétate de phénylhydrazine, en séparer de la phénylglucosazone. La solution aqueuse concentrée, additionnée de 50 fois son volume d'alcool, abandonne des flocons bruns, qui représentent moins du 1/10 du poids du résidu et dont les réactions semblent montrer qu'ils proviennent de la caramélisation partielle du glucose.

¹ Hönig et Schubert, *Monatsh.*, t. VI, p. 708; t. VII, p. 455.

Sur chacune des 4 fractions, en solution dans l'eau, je détermine le pouvoir rotatoire et je dose le sucre réducteur par la liqueur cupro-potassique, les solutions étant étendues de façon à renfermer environ 0,5 % de sucre réducteur. Je calcule le glucose, en admettant que l'action des acides celluloso-sulfuriques sur la liqueur de Fehling est négligeable.

Je répète ces déterminations, après chauffage de 4 heures au bain-marie, en présence d'acide sulfurique dilué au 2/100.

J'ai consigné dans le tableau suivant, rapportés à 1.000 gr. de papier parchemin, les résultats que j'ai obtenus, le pouvoir rotatoire des acides celluloso-sulfuriques étant calculé par différence entre le pouvoir rotatoire total et celui du glucose.

	I	II	III	IV
Produit brut.....	8 ^{gr} 010	19 ^{gr} 867	5 ^{gr} 006	3 ^{gr} 993
α_D correspondant.....	48°20'	51°20'	58°20'	93°10'
Dextrose.....	5 ^{gr} 909	13 ^{gr} 226	2 ^{gr} 259	2 ^{gr} 709
α_D correspondant.....	53°	53°	53°	53°
Acides celluloso-sulfuriques.	2 ^{gr} 052	6 ^{gr} 641	2 ^{gr} 747	1 ^{gr} 283
α_D correspondant.....	35°40'	47°30'	62°30'	177°50'
Dextrose après hydrolyse..	7 ^{gr} 010	18 ^{gr} 766	4 ^{gr} 645	4 ^{gr} 378
α_D correspondant.....	50°	52°10'	52°10'	57°

Je n'ai pu trouver aucun dissolvant qui me permit d'arriver à une séparation plus complète des substances qui accompagnent le dextrose. Quoi qu'il en soit, il ressort nettement des résultats précédents que ce sont des produits dextrogyres, n'ayant sur la liqueur de Fehling qu'une action réductrice bien inférieure à celle du glucose; en outre, leur pouvoir rotatoire, d'abord inférieur à celui du dextrose dans les deux premières fractions, augmente progressivement à mesure que diminue leur solubilité dans l'alcool, pour atteindre dans la quatrième fraction une valeur comparable à celle des dextrines. Ils présentent ainsi la plus grande analogie avec des acides celluloso-sulfuriques de faible teneur en SO_4H^2 : en comptant comme dextrine ($\alpha_D = 178^\circ$) la portion non réductrice de la fraction IV, on trouve que, dans la formule $\text{C}^{6n}\text{H}^{40n}\text{O}^{5n-x}(\text{SO}_4)^x$, n aurait pour valeur moyenne 35, x étant égal à 1.

Composition de l'extrait. — La composition des produits extractifs, solubles dans l'eau, contenus dans le papier parchemin, peut donc se représenter de la façon suivante :

	Pour 1 kg parchemin.	Pour 100gr extrait.
Acide sulfurique libre.....	0 ^{gr} 049	0 ^{gr} 13
Sulfate de calcium.....	0, 226	0, 60
Silice, alumine, oxyde de fer...	0, 047	0, 12
Cellulose soluble.....	0, 261	0, 70
Cellulose insolubilisée.....	0, 067	0, 18
Dextrose.....	24, 103	64, 30
Acides celluloso-sulfuriques.....	11, 440	30, 52
Dextrine.....	1, 283	3, 42
	37, 476	99, 97
Extrait total pour 1 kg parchemin. =	37, 485	

On voit que le dextrose et les acides celluloso-sulfuriques constituent à eux seuls la presque totalité du produit; par contre, la proportion de cellulose soluble n'atteint pas 1 %. Ces faits trouvent une explication rationnelle, si l'on remarque que le papier parchemin dont je me suis servi est relativement épais.

Lors de sa fabrication, ce papier a dû être soumis à l'action d'un acide plus concentré et pendant un temps probablement plus long que s'il était agi d'un papier mince. Dans ces conditions, la cellulose qui se forme est insolubilisée sur le papier même, ainsi que l'a montré Guignet. D'autre part, ces mêmes circonstances favorisaient la production des acides celluloso-sulfuriques : ceux-ci subissaient, dans les cuves de lavage, un commencement de décomposition en acide sulfurique et en glucose, que le passage sur les cylindres sécheurs venait bientôt arrêter.

Il est vraisemblable que l'épuisement du parchemin par l'eau a eu pour effet de provoquer une nouvelle hydrolyse, ainsi que semble en témoigner la petite quantité d'acide sulfurique qui existe à l'état libre dans l'extrait aqueux.

Quoi qu'il en soit, la nature et les propriétés de ces produits extractifs justifient l'hypothèse que nous avons émise pour expliquer les variations accidentelles observées dans la capacité d'absorption du papier parchemin.

MEMBRANE DE VISCOSE

Sur le bienveillant conseil de M. Haller, je me suis aussi adressé, pour ces recherches, aux membranes de viscose.

J'ai fait de nombreux essais pour préparer moi-même la viscose nécessaire à la fabrication de ces membranes; je n'ai pu que récemment me procurer dans le commerce des disques de viscose relativement homogènes, dont l'épaisseur variait de 0^{mm}215 à 0^{mm}267. J'ai eu aussi entre les mains une feuille qui n'avait qu'une épaisseur de 0^{mm}065.

La viscose se prépare en traitant successivement par la soude et le sulfure de carbone la cellulose, probablement soumise à l'action préalable de l'acide chlorhydrique : on obtient ainsi un xanthate alcalin de cellulose qui se dissout dans l'eau en donnant une solution très visqueuse. Ce produit se décompose soit spontanément, soit sous l'influence de la chaleur (80°-90°), en xanthate alcalin et en hydrate de cellulose qui peut s'obtenir sous forme de feuilles homogènes et translucides.

Desséchées à l'air, ces pellicules restent élastiques et sont douées d'une grande ténacité. A cet état, elles retiennent encore de l'eau qu'elles perdent dans le vide sulfurique, en devenant dures et cassantes : on ne saurait alors les couper sans les briser.

Imbibition.

Tandis que, par dessiccation dans le vide sulfurique, le papier parchemin et la vessie de porc arrivent rapidement à conserver un poids constant, la déshydratation de la viscose dans les mêmes conditions n'est pas complète au bout de 51 jours. C'est ce qui résulte des nombres suivants, représentant les pertes de poids % de deux morceaux, A et B, de viscose, placés dans le vide sulfurique.

Séjour dans le vide.	A	B	Séjour dans le vide.	A	B
1 jour.	6,05		17 jours.		9,00
2 »	6,82	6,68	18 »		9,10
3 »	7,30		19 »	8,80	9,12
4 »	7,54		21 »		9,17
5 »	7,81		22 »		9,22
6 »	7,90		28 »	9,10	
8 »	8,11	8,19	35 »	9,31	
15 »		8,42	51 »	10,00	
16 »		8,91			

Si l'on porte les temps en abscisses et les pertes de poids en ordonnées, on obtient une courbe qui, à partir d'un temps voisin de 10 jours, devient sensiblement une droite légèrement inclinée sur l'axe des X : il semble que la déshydratation intéresse alors l'eau de constitution de la membrane. Cross et Bevan¹ ont observé un fait analogue, en desséchant les celluloses, à températures croissantes, dans un courant de CO².

Au reste, un disque de viscose, ayant séjourné 31 jours dans le vide sulfurique et ayant perdu par conséquent 9,2 % d'eau, est abandonné à l'air dans des conditions hygrométriques analogues à celles où il se trouvait primitivement placé : en 2 jours, il reprend 8,1 % d'eau, nombre qui correspond au point où la courbe de déshydratation se confond avec une ligne droite. Au bout de 30 jours, l'augmentation de poids ne dépasse pas 8,5 % : la membrane n'a pas regagné l'eau perdue, si bien que sa constitution paraît avoir été modifiée d'une façon permanente.

On se heurte ainsi, pour la détermination des coefficients d'imbibition, à une incertitude portant sur l'état initial et final de la membrane. Si la durée de dessiccation est trop courte, il en résulte une erreur dans les poids de viscose et de liquide absorbé ; si cette durée est trop grande, les propriétés absorbantes de la membrane seront altérées. J'ai estimé à 10 jours le temps nécessaire à l'élimination de l'eau hygroscopique et je l'ai appliqué uniformément ici à toutes les mesures d'imbibition.

¹ Cross et Bevan, *La Cellulose*, Paris, 1900, p. 10.

Par son origine, la viscose paraissait devoir être exempte des anomalies qui compliquent singulièrement l'étude de l'imbibition : il n'en est rien. La capacité d'absorption d'un même fragment de viscose décroît d'une expérience à l'autre.

Imbibition de 15 minutes.	1 ^{re} détermination.	2 ^e détermination.
Eau	67,8	51,7
Alcool méthylique	2,4	2,2
Alcool éthylique	1,3	0,9

Il est donc nécessaire d'employer une membrane neuve pour chaque détermination. Les résultats suivants représentent les valeurs moyennes des coefficients d'imbibition, pour une durée d'immersion de 15 minutes et à la température habituelle de 16°.

Liquides.	I
Eau	71 ^{me} 3
Alcool méthylique	2, 4
Alcool butylique	1, 4
Alcool amylique	1, 3
Alcool éthylique	1, 3
Benzine	1, 1
Acide acétique	1, 0
Oxyde d'éthyle	0, 8
Sulfure de carbone	0, 7

Les membranes de viscose présentent pour l'eau, et pour elle seule, une affinité élective très nette : en 15 minutes, elles en absorbent 71,3 %; en 8 heures, le coefficient d'imbibition monte à 73,3, valeur qu'il ne dépasse guère. L'absorption des autres liquides est pratiquement négligeable.

Osmose.

La viscose a une perméabilité mécanique beaucoup plus faible que le papier parchemin. Si l'on sépare cependant de l'eau et de l'alcool éthylique par une cloison de viscose, le courant principal est encore troublé par le passage inverse de l'alcool vers l'eau et la valeur de la diosmose est, toutes choses égales, au moins aussi élevée qu'avec le papier parchemin.

Comme j'avais à ma disposition deux feuilles de viscose d'épaisseurs différentes, j'ai pu vérifier que, pour un même couple de liquides, le débit osmotique est inversement proportionnel à l'épaisseur de la membrane. Voici les débits apparents W que j'ai obtenus avec l'eau et l'alcool éthylique :

E	W	E.W
<u>0^{mm}065</u>	<u>11^{mm}03</u>	<u>0,72</u>
0, 230	2, 89	0,67

Les membranes de cellulose régénérée ne se prêtent qu'à la *seule* osmose de l'eau vers un grand nombre de liquides tous inactifs. Mais leur mode de préparation ne leur assure pas une épaisseur uniforme : même pour des surfaces peu étendues, le sphéromètre accuse des inégalités nombreuses. Celles-ci sont vraisemblablement la cause des variations importantes qui se produisent dans le débit osmotique vers un même liquide, déterminé sur des disques différents. Avec l'alcool méthylique, le passage de l'eau varie ainsi de 1,62 à 2,90 ; avec l'alcool butylique, de 2,83 à 3,75.

J'ai essayé alors de faire servir une seule membrane à toute une série de mesures ; j'ai obtenu des nombres concordants :

Alcool éthylique.....	2,86 et 2,92
Alcool butylique.....	2,83 2,93

Entre chaque expérience, le disque de viscose était abandonné à l'air et débarrassé, par lavage à l'eau, du liquide qui pouvait encore l'imprégner. C'est dans ces conditions que j'ai procédé aux déterminations dont les résultats suivent :

Liquides inactifs.	W
<u>Alcool méthylique.....</u>	<u>2^{cmc}98</u>
Alcool éthylique.....	2, 89
Alcool butylique.....	2, 88
Alcool amylique.....	2, 35
Acide acétique.....	2, 36

Les débits osmotiques de l'eau vers les liquides précédents restent groupés entre des limites plus rapprochées qu'avec le papier parchemin.

TROISIÈME PARTIE

Recherches sur l'osmose des solutions.

MÉTHODES GÉNÉRALES.

Avec les solutions comme avec les liquides purs, j'ai étudié parallèlement l'imbibition et l'osmose à l'aide des méthodes déjà décrites; j'indiquerai donc seulement pourquoi et comment j'ai modifié ou complété ces méthodes.

Les solutions ont été préparées avec des produits chimiquement purs, en prenant les précautions nécessaires à l'obtention d'un titre exact qui était d'ailleurs vérifié par l'analyse. *La concentration Q de ces solutions, aussi bien que celle des solutions absorbées par les membranes, sont toujours exprimées en millimolécules-grammes de substance dissoute dans 100 cmcubes de solution.*

J'ai, pour le dosage du corps dissous, généralement employé les procédés volumétriques, que j'ai contrôlés parfois par les méthodes pondérales. Enfin, j'ai eu recours dans quelques cas, et notamment pour le dosage de faibles quantités d'alcool en solution aqueuse, à la cryoscopie de précision.

Étude de l'imbibition.

Je ne parlerai ici que des solutions aqueuses, sur lesquelles ont porté presque exclusivement mes déterminations d'imbibition. Des trois auteurs qui ont, à ma connaissance, effleuré cette étude, aucun n'a envisagé séparément l'absorption du dissolvant et celle du corps dissous ; j'ai cru avantageux d'établir nettement cette distinction.

J'appelle donc *coefficient d'imbibition* I de la membrane pour une solution de concentration Q , *le volume de dissolvant* (et non le poids de solution) absorbé par 100 gr. de membrane ; comme il s'agit de solutions aqueuses, j'admettrai que le poids et le volume du dissolvant se confondent. Je détermine en outre : le poids Γ , en millimolécules, de corps dissous absorbé par 100 gr. de membrane ; la concentration C de la solution absorbée par la membrane ; enfin la quantité maximum d'eau dont la membrane est susceptible de s'imprégner, après élimination du corps dissous, par un long séjour dans l'eau distillée : je désignerai cette quantité S sous l'appellation abrégée de : eau à saturation.

Mode opératoire. — Le mode opératoire, tout d'abord identique¹ à celui que j'ai précédemment décrit, s'en écarte après la pesée de la membrane imbibée de solution, c'est-à-dire au moment où il reste à déterminer les quantités d'eau et de corps dissous composant cette solution. Le seul expérimentateur qui ait abordé avec quelque précision ce problème est Ludwig² : il desséchait simplement la membrane imbibée et, à l'aide des trois poids : membrane neuve, imbibée et desséchée, il calculait la concentration de la solution absorbée. Le traitement préalable qu'il faisait subir aux membranes animales, sur lesquelles il a exclusivement opéré, avait pour objet d'éliminer la totalité des substances solubles qu'elles renfermaient.

¹ Je prends cependant, pendant l'imbibition, une précaution inutile avec les liquides purs : c'est d'agiter de temps en temps la solution pour assurer son homogénéité.

² Ludwig, *loc. cit.*

Or, de l'aveu même de Ludwig, ce résultat n'est jamais complètement atteint ; de plus, l'imbibition par les solutions salines entraîne la dissolution de petites quantités de matières albuminoïdes, insolubles dans l'eau pure. L'imbibition a donc pour effet de diminuer le poids de la membrane que, dans son calcul, Ludwig suppose invariable. Il résulte de là qu'il commet une double erreur, de même valeur absolue, sur le poids de solution et sur le poids de sel absorbé et que la concentration calculée se trouve inférieure à la concentration réelle, l'erreur relative de concentration étant d'autant plus grande que la solution est plus étendue.

Le dosage direct du corps dissous absorbé m'a paru devoir conduire à des résultats plus précis. Dans ce but, la membrane, imbibée de solution et pesée, est soumise à l'un des deux traitements suivants, selon que le corps dissous est fixe ou volatil.

1° *Corps dissous fixe.* — La membrane est placée dans le vide sulfurique, pesée après dessiccation complète et plongée dans un flacon renfermant 50 cmcubes d'eau distillée qui est renouvelée trois fois, ce qui donne, au bout de 24 à 30 heures, 200 cmcubes d'eaux de lavage, dans lesquels je dose le corps dissous ; j'ai reconnu que, dans ces conditions, la membrane abandonnait la totalité des substances qu'elle avait absorbées. Elle est alors essuyée au papier-filtre et pesée de nouveau, ainsi saturée d'eau ; elle est enfin placée dans le vide sulfurique pour être pesée une dernière fois, après dessiccation.

J'utilise les données expérimentales que j'ai recueillies, de la façon suivante qui élimine autant que possible l'erreur provenant de la dissolution, pendant l'imbibition, d'une petite quantité de substances solubles de la membrane :

1° Calcul de I, de C et de Γ :

Membrane imbibée — Membrane desséchée après imbibition =
= Poids d'eau absorbée.

Eau absorbée + Corps dissous dosé =
= Poids de solution absorbée.

Membrane imbibée — Solution absorbée =
= Poids de membrane absorbante.

2° Calcul de S :

Membrane saturée d'eau — Membrane desséchée après lavage =
= Poids d'eau absorbée.

Membrane desséchée après lavage =
= Poids de membrane absorbante.

Voici, comme exemple, la détermination du coefficient d'imbibition (15 minutes) de la vessie de porc par une solution de NaCl, contenant 85,5 millimolécules de sel dans 100 cmcubes de solution.

Pèse-filtres vide.....	= 26 ^{gr} 1498
Membrane sèche avant imbibition	= 26, 6564
— imbibée de solution.....	= 27, 4286
— desséchée + NaCl.....	= 26, 6412
— saturée d'eau après lavage.....	= 28, 9322
— desséchée après lavage	= 26, 5884
NaCl absorbé.....	= 0, 0398

1° Calcul de I, G et I' :

Membrane = 0 ^{gr} 4516	I = Eau " " membrane.....	= 174,3
Eau..... = 0, 7874	G = NaCl 0, 0 ^{cmc} solut.....	= 85,3
NaCl..... = 0, 0398	I' = NaCl " " membrane.....	= 150,4
Solution.. = 0, 8272		

2° Calcul de S :

Membrane = 0, 4386	S = Eau à saturation 0, 0 memb. = 534,4
Eau..... = 2, 3438	

2° *Corps dissous volatil.* — La membrane est, immédiatement après la pesée, jetée dans le flacon où elle abandonne à l'eau le corps dissous qui y est ensuite dosé. Elle est, comme précédemment, pesée au sortir du flacon, placée dans le vide sulfurique et pesée de nouveau.

Les calculs prennent ici la forme :

Membrane imbibée — Membrane desséchée après lavage =
= Poids de solution absorbée.

Solution absorbée — Corps dissous dosé =
= Poids d'eau absorbée.

Membrane saturée d'eau — Membrane desséchée après lavage =
= Poids d'eau absorbée à saturation.

Membrane desséchée après lavage =
= Poids de membrane absorbante.

Ce second procédé a l'inconvénient de faire entrer en ligne de compte le poids de la membrane desséchée après un long séjour dans l'eau, alors qu'elle a perdu une quantité de substances solubles un peu plus forte qu'au cours de l'imbibition par la solution.

Je donne, comme exemple, la détermination du coefficient d'imbibition (15 minutes) de la vessie de porc par une solution d'acide acétique, de concentration 703,3.

Pèse-filtres vide	= 26 ^{gr} 1498
Membrane sèche avant imbibition	= 26, 5778
— imbibée de solution	= 27, 7010
— saturée d'eau après lavage	= 27, 3672
— desséchée après lavage	= 26, 5256
C ² H ⁴ O ² absorbé	0, 4954

Membrane = 0^{gr} 3758

Eau de solution = 0, 6800

C²H⁴O² = 0, 4954

Solution = 1, 1754

Eau à saturation = 0, 8416

I = Eau " " membrane = 180,9

C = C²H⁴O² " " solut. = 740

I' = C²H⁴O² " " membrane = 2197

S = Eau à saturat. " " memb. = 223,9

Étude de l'osmose.

On sait depuis longtemps que, lorsqu'on sépare par une membrane une solution de son dissolvant, le courant osmotique est en général dirigé du dissolvant vers la solution ; en même temps, à moins qu'il ne s'agisse de membrane semi-perméable, il se produit un passage inverse de la substance dissoute vers le dissolvant, phénomène auquel je réserve le nom de *diosmose*.

Tel est le cas le plus fréquent, sinon le plus simple, de l'osmose des solutions ; c'est celui dont j'ai d'abord entrepris l'étude, en m'efforçant d'arriver à la connaissance précise des modifications qui surviennent au cours de l'osmose, soit dans la composition des liquides, soit dans l'état de la membrane.

Je mesure donc le débit osmotique apparent avec l'appareil et suivant la méthode déjà décrits ; il faut, de plus, déterminer dans chaque expérience la valeur de la diosmose, ainsi que les quantités de dissolvant et de corps dissous absorbés par la membrane. Pour cela, j'ai complété le mode opératoire de la façon suivante.

En démontant l'appareil, j'éponge grossièrement la membrane avec du papier-filtre, je découpe le rond actif qui a été préalablement marqué et je le place entre des feuilles de papier-filtre pour enlever les dernières traces de liquide qui le mouillent ; je le pèse et je le traite comme plus haut, pour la détermination du coefficient d'imbibition.

D'autre part, les liquides sont recueillis, dans des flacons, au sortir de l'osmomètre et analysés ; je connais ainsi le poids du corps dissous qui a diosmosé pendant le temps qu'a duré l'expérience et qui a été exactement noté. Ce poids, exprimé en grammes et rapporté à l'unité de temps (1 heure), constitue la quantité π , qui figurera dans les résultats de mes observations.

Je viens de supposer que la diosmose était proportionnelle au temps ; dans le but de justifier cette hypothèse, j'ai effectué, sur des solutions d'acide tartrique, les déterminations suivantes :

Solution initiale.	$p = C^4H^6O^6$ diosmosé.	$d =$ durée.	$\frac{p}{d} = \pi.$
Q = 16,7 (Parchemin)	{ 0 ^{gr} 1443 0, 0662 0, 0764	{ 4 ^h 0 ^m 1 50 2 0	{ 0 ^{gr} 0361 0, 0361 0, 0382
Q = 200,0 (Parchemin)	{ 0, 4194 1, 1631	{ 1 15 3 30	{ 0, 336 0, 332
Q = 133,3 (Vessie)	{ 0, 6988 0, 9834	{ 1 50 2 45	{ 0, 382 0, 358

Ainsi la relation de proportionnalité se vérifie, avec une approximation suffisante, pour une limite supérieure de durée (4 heures) que j'atteins fort rarement.

Pour résumer, sous une forme concrète, les données expérimentales que me fournit une détermination de vitesse d'osmose, je transcris ci-dessous le détail d'une de ces expériences.

VESSIE DE PORC. — Solution de CO^3K^2 ($Q = 144,9$).

Liquides. { Vase 1 = Solution. Rempli à $10^h 40^m$.
Vase 2 = Eau. Vidé à $11 25$ } Durée = 45^m .

Heure.	Tube 1.	Diffé- rences 1.	Tube 2.	Diffé- rences 2.	Tempé- rature.	(Pèse-filtres = $26,1492$)
						Poids du rond central :
$10^h 50$	$13,06$		$1,63$		$12^{\circ}0$	imbibé de solution... = $27,8162$
		$+ 0,86$		$- 1,07$		
55	$12,20$		$2,70$		$12,1$	desséché + CO^3K^2 ... = $26,5346$
		$0,86$		$1,00$		
$11 0$	$11,34$		$3,70$		$12,1$	saturé d'eau... = $29,0588$
		$0,86$		$0,97$		
5	$10,48$		$4,67$		$12,1$	du vide sulfurique... = $26,4394$
		$0,87$		$0,94$		
10	$9,61$		$5,61$		$12,1$	
		$0,83$		$0,89$		
15	$8,78$		$6,50$		$12,1$	Dosages de CO^3K^2 :
		$0,85$		$0,92$		
20	$7,93$		$7,42$		$12,1$	danseaux de lavage de membr. = $0^{gr} 0684$
						dans vase 2... = $0, 2091$

Heure. Tube 1.

10^h 50^m } 13,06 }
 11 20 } 7, 93 } 5^d 13

Vitesse moyenne en 5 minutes = $\frac{5,13}{6} = +0,855$

Débit à l'heure en cmcubes = $w = +2,^{\text{cmc}}729$

CO³K² diosmosé à l'heure = $\pi = 0,2091 \times \frac{60}{45} = 0,8279$

Vessie..... 0^{gr} 3170

i = Eau de solution % membrane = 404,2

Eau..... = 1, 2816

r = CO³K² %^{cmc} solution..... = 37,7

CO³K²..... = 0, 0684

γ = CO³K² % membrane..... = 156,5

Solution..... = 1, 3500

Vessie..... = 0, 2902

s = Eau à saturation % membrane. = 902,6

Eau à saturation. = 2,6194

Calcul du débit osmotique réel. — Il est manifeste que le débit osmotique w , tel qu'il est fourni directement par l'observation, ne représente pas le volume total de dissolvant ayant traversé la membrane. En effet, en même temps que se produit le courant osmotique, une certaine quantité de substance dissoute diosmose vers le dissolvant et c'est une partie du courant osmotique qui vient compenser la diminution de volume résultant de ce départ. De plus, la dilution de la solution entraîne une contraction, ayant aussi pour effet de dissimuler un volume équivalent de dissolvant introduit par osmose.

J'appelle *débit osmotique réel*, ω , le volume de dissolvant qui, dans l'unité de temps, passe *effectivement* à travers la membrane, ou, si l'on admet que la diosmose se produit avec entraînement du dissolvant, la différence entre les volumes de dissolvant qui passent effectivement et en sens inverse à travers la membrane. Le débit osmotique réel sera ainsi la somme de deux termes :

1° Variation de volume de la solution : c'est le débit apparent w . Il est positif lorsque le courant va du dissolvant vers la solution et que celle-ci augmente par conséquent de volume ; nous verrons qu'il peut être parfois négatif.

2° Volume x de dissolvant dissimulé à l'observation par le départ d'un poids π de corps dissous diosmosé et par la contraction due à la dilution.

La connaissance du débit osmotique réel se trouve donc ramenée à

un problème très simple, que nous résoudrons pour le cas particulier des solutions aqueuses, en supposant la densité de l'eau égale à l'unité.

Un volume V_1 de solution de densité D_1 perd un poids π de corps dissous et gagne un volume $w + x$ d'eau, tel que la nouvelle solution de densité D_2 a un volume final $V_2 = V_1 + w$. Calculer x .

Le poids de la solution finale peut évidemment s'écrire sous les deux formes

$$(V_1 + w)D_2 \quad \text{et} \quad V_1D_1 - \pi + w + x$$

Nous avons donc

$$V_1D_1 - \pi + w + x = (V_1 + w)D_2$$

d'où

$$x = [(V_1 + w)D_2 + \pi] - (V_1D_1 + w)$$

V_1 est une constante de l'appareil ; w et π sont fournis immédiatement par l'expérience. La connaissance de D_1 et de D_2 exige un calcul préliminaire : en effet, p_1 désignant le poids de corps dissous dans le volume V_1 de solution, la concentration de la solution initiale (en grammes par 100 cmcubes de solution¹) est $\frac{p_1 \times 100}{V_1}$, celle de la

solution finale est $\frac{(p_1 - \pi)100}{V_1 + w}$. En transformant les tables usuelles, donnant les densités en fonction des poids de substance par 100 gr. de solution, en tables donnant les densités en fonction des poids par 100 cmcubes de solution et en interpolant, j'ai D_1 et D_2 .

Je donne ci-dessous, comme exemple, le calcul du débit osmotique réel pour les solutions aqueuses de carbonate de potasse et le papier parchemin.

1° Transformation des tables de densités et calcul des densités D_1 des solutions initiales. — Je n'insisterai pas sur cette transformation qui est d'usage courant.

2° Calcul des densités D_2 des solutions finales. — Je prends pour

¹ Les calculs sont plus simples, en donnant pour quelques instants cette forme à la concentration.

valeur de V_1 100 cmcubes, au lieu de $100^{\text{cmc}}/4$ (l'erreur est de $\frac{1}{250}$ et peut être négligée); le poids p_1 est égal alors à la concentration (en poids) de la solution initiale. Les valeurs de π (grammes de CO_2K^2 diosmosé) et de w (osmose apparente en cmcubes) sont, bien entendu, rapportées à l'unité de temps (1 heure).

Q en millimol.	p_1	π	$(p_1 - \pi)100$	w	$V_1 + w$	$\frac{(p_1 - \pi)100}{V_1 + w}$	D_2
36,2	5,00	0,120	488,0	+ 0,590	100,590	4,85	1,0428
72,5	10,00	0,240	976,0	1,120	101,120	9,65	1,0822
144,9	20,00	0,419	1958,1	2,075	102,075	19,18	1,1578
217,4	30,00	0,627	2937,3	2,771	102,771	28,58	1,2284
289,8	40,00	0,685	3931,5	3,275	103,275	38,07	1,2948
362,3	50,00	0,791	4920,9	3,728	103,728	47,44	1,3584

3° Calcul de x et de w . — Je calcule d'abord séparément

$$(V_1 + w) D_2 + \pi \text{ et } V_1 D_1 + w,$$

dont la différence me donnera x . Pour avoir ω , j'effectue la somme $w + x$, en tenant compte du signe de chacun des termes : ils sont ici tous deux positifs.

Q en millimol. =	36,2	72,5	144,9	217,4	289,8	362,3
$V_1 D_1$	104,400	108,500	110,400	123,800	130,700	137,500
w	0,590	1,120	2,075	2,771	3,275	3,728
$V_1 D_1 + w$	104,990	109,620	118,475	126,571	133,975	141,228
$(V_1 + w) D_2$. . .	104,915	109,412	118,203	126,203	133,741	140,863
π	0,120	0,240	0,419	0,627	0,685	0,791
$(V_1 + w) D_2 + \pi$ =	105,035	109,652	118,622	126,830	134,426	141,654
	104,990	109,620	118,475	126,571	133,975	141,228
x = +	0,045	0,032	0,147	0,259	0,451	0,426
w = +	0,590	1,120	2,075	2,771	3,275	3,728
ω = +	0,635	1,152	2,222	3,030	3,726	4,154

Pour rendre ω indépendant des dimensions de l'appareil, il suffit de le diviser par 0,196, surface de la membrane libre; il exprime alors le débit par décimètre carré, que je désigne par Ω et qui ne dépend plus que de l'épaisseur de la membrane.

Notation des résultats.

Sur chaque membrane et pour chaque série de solutions de même nature et de concentrations croissantes, j'étudie successivement l'imbibition et l'osmose. Mais les quantités que je tire, soit directement, soit indirectement, de ces expériences se prêtent mal à une désignation concise et il m'a paru commode de leur attribuer des symboles que je définis ci-dessous.

Q = concentration initiale de la solution étudiée, en millimolécules-gramme par 100 cmcubes de solution.

1° EXPÉRIENCES D'IMBIBITION.

I = eau, en cmcubes, de solution absorbée par 100 gr. de membrane (coefficient d'imbibition).

S = eau à saturation, en cmcubes, absorbée, après action de la solution, par 100 gr. de membrane.

C = concentration de la solution absorbée, en millimolécules par 100 cmcubes de solution.

I' = millimolécules de corps dissous absorbé par 100 gr. de membrane.

2° EXPÉRIENCES D'OSMOSE.

e = épaisseur de la membrane, en millimètres.

t = température moyenne de l'expérience.

d = durée de la diosmose.

w = débit osmotique apparent à l'heure, en cmcubes.

W = — — — — — et par dm^2 de membrane.

x = terme de correction pour le calcul de ω .

ω = débit osmotique réel à l'heure, en cmcubes.

Ω = — — — — — et par dm^2 de membrane.

π = poids, en grammes, de corps dissous diosmosé à l'heure.

i = eau, en cmcubes, de solution absorbée par 100 gr. de membrane.

- s = eau à saturation, en cmcubes, absorbée, après action de la solution, par 100 gr. de membrane.
 c = concentration de la solution absorbée, en millimolécules par 100 cmcubes de solution.
 γ = millimolécules de corps dissous absorbé par 100 gr. de membrane.

Causes d'erreur et concordance dans les résultats.

J'ai montré au début de cette étude que, dans une série de déterminations semblables effectuées avec une même sorte de membrane, à toute variation de provenance, de traitement ou d'épaisseur de la membrane, correspond un changement dans le débit osmotique ou dans le pouvoir d'imbibition. J'avais apporté à cette conclusion l'appui de quelques expériences, sur certains points desquelles il n'est pas inutile de revenir brièvement.

J'ai étudié l'osmose de l'eau vers une solution de carbonate de potasse, de concentration 137, à travers 4 échantillons de papier parchemin, possédant tous des épaisseurs différentes, mais n'ayant que deux provenances distinctes A et B; ces déterminations m'ont fourni les résultats suivants :

	Parchemin A		Parchemin B	
e = épaisseur	0,134	0,268	0,108	0,159
t = température . . .	13 ^o 5	13,4	13,0	12,8
d = durée	1 ^h	1	1	1
w = déb. apparent . +	1,883	0,967	1,797	1,140
π = K ² CO ³ diosm. .	0,425	0,224	0,352	0,184
x = correction +	0,126	0,061	0,102	0,058
ω = débit réel +	2,009	1,028	1,899	1,198
Ω = déb. réel p. dm ² +	10,25	5,24	9,69	6,11
$\Omega . e$	1,37	1,40	1,05	0,97
$\pi . e . 10^{-2}$. .	5,69	6,00	3,80	2,93

Nous avons déjà remarqué que le produit Ωe est sensiblement constant pour les parchemins de même provenance; aussi avons-

nous admis, sous cette restriction d'identité d'origine, que le débit osmotique est inversement proportionnel à l'épaisseur de la membrane. Nous voyons d'autre part que le produit πe est relativement constant avec le parchemin A, mais que ses valeurs sont assez discordantes avec le parchemin B; nous dirons donc seulement que la valeur de la diosmose dépend de la provenance de la membrane et que, pour des membranes de même origine, elle varie en sens inverse de leur épaisseur.

Une relation plus ou moins étroite, mais certaine quant au sens de la variation, lie donc π et Ω à l'épaisseur du diaphragme. Il n'est pas non plus impossible de préciser la nature de l'influence, d'intensité variable avec l'origine de la membrane, qui tient ces deux facteurs sous sa dépendance.

Nous savons en effet que le pouvoir d'imbibition peut varier dans des limites assez étendues avec la provenance de la membrane: c'est ainsi que, pour un séjour de 15 minutes dans l'eau, le coefficient d'imbibition du parchemin A est égal à 80, celui du parchemin B ne dépassant pas 64. Or il se trouve que le rapport de ces coefficients est très voisin de celui des valeurs moyennes Ωe :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{80}{64} = 1,25 \qquad \frac{\Omega e_A}{\Omega e_B} = \frac{1,38}{1,01} = 1,37$$

La variation du débit osmotique est donc sensiblement proportionnelle à la variation du pouvoir d'imbibition, qui dépend lui-même de la teneur de la membrane en substances absorbantes, teneur variable avec l'origine même de cette membrane.

Le rapport des valeurs moyennes de πe :

$$\frac{\pi e_A}{\pi e_B} = \frac{0,0584}{0,0337} = 1,73$$

diffère trop des précédents quotients pour que la même explication puisse s'étendre à la diosmose, qui reste ainsi soumise, dans des conditions mal définies, aux oscillations de constitution de la membrane.

Il ressort de là qu'on pourrait, à la rigueur, rendre par le calcul π et ω indépendants de l'épaisseur; mais cette transformation n'aurait quelque chance de précision que dans le cas très spécial où la varia-

tion d'épaisseur de la membrane n'entraîne aucune variation corrélative de ses propriétés absorbantes.

En somme, au point de vue purement expérimental, pour obtenir avec un diaphragme d'une nature déterminée des résultats concordants ou comparables, il est indispensable d'opérer sur des membranes, sinon identiques, car ce but ne saurait être atteint, du moins aussi semblables que possible quant à la provenance, le traitement et l'épaisseur.

Dans les recherches sur les solutions comme dans celles sur les liquides purs, j'ai tenu le plus grand compte de cette nécessité et j'en donnerai comme témoignage les exemples suivants d'expériences comparatives qui constituent à cet égard un sûr criterium.

	Vessie de porc. CO^3K^2 ($Q = 217,4$)		Vessie de porc. $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^6$ ($Q = 133,3$)		Pap. parchemin. $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^6$ ($Q = 133,3$)	
	I	II	I	II	I	II
$t =$ température.....	11°7	11,9	13,8	13,7	14,6	14,8
$d =$ durée.....	45 ^m	45	1 ^h 50 ^m	2 45	1 15	1 30
$w =$ débit apparent.....	+ 3 ^{me} 074	3,115	— 0,016	0,01	+ 1,003	1,011
$\pi =$ corps dissous diosmosé.	0 ^{se} 311	0,291	0,382	0,358	0,276	0,260
$i =$ eau % membrane....	264,0	272,1	446,3	480,0	87,0	81,3
$s =$ eau à saturation.....	658,6	741,4	379,0	300,0	88,9	82,6
$c =$ corps dissous % solut..	47,1	46,7	78,3	76,5	59,1	56,5
$\gamma =$ corps dissous % memb.	125,7	127,7	374,0	391,8	54,1	48,2

J'ai souvent, dans des expériences comparatives, atteint pour les valeurs de w ou de π , ou d'un autre facteur considéré isolément, un accord plus satisfaisant et tel que le comporte la précision des procédés de mesure; mais je n'ai qu'exceptionnellement obtenu une concordance d'ensemble supérieure à celle des doubles résultats des trois déterminations précédentes. Ils représentent ainsi la précision moyenne à laquelle on peut arriver lorsque, se plaçant dans des conditions expérimentales favorables, on se conforme en particulier à celles qui concernent l'état initial de la membrane.

MEMBRANE DE PAPIER PARCHEMIN.

Les membranes de papier parchemin que j'ai employées provenaient de la même feuille que celles dont je me suis servi dans les recherches sur les liquides purs ; l'épaisseur du diaphragme imbibé d'eau était donc en moyenne de $0^{\text{mm}}14$.

J'ai étudié sur cette membrane l'imbibition et l'osmose avec les solutions aqueuses de chlorure de sodium, de carbonate de potasse, d'acide tartrique et d'acide acétique, de diverses concentrations. Dans les expériences d'osmose, un des compartiments de l'osmomètre renfermait toujours de l'eau pure et l'autre la solution en étude.

I. — Solutions de chlorure de sodium.

Pour les dosages de chlore, d'où je déduis le poids de NaCl, je me suis arrêté à la méthode volumétrique de Vohlard que, pour de faibles quantités de chlorure, des essais préliminaires m'ont montrée plus sensible que la méthode de Mohr ; je me suis efforcé, dans son emploi, de me placer dans les conditions les plus favorables au point de vue de la précision. J'ai préparé deux solutions d'azotate d'argent, soigneusement titrées, correspondant l'une à $29^{\text{gr}}82$, l'autre à $0^{\text{gr}}570$ de NaCl par litre ; cette dernière liqueur servait au dosage du chlore dans les eaux de lavage de la membrane, que j'amenais par évaporation à un volume de 20 à 25 cmcubes.

Imbibition. — J'ai tout d'abord déterminé les valeurs du coefficient d'imbibition avec l'eau pure et avec une solution saturée de chlorure de sodium (614 millimolécules pour 100 gr. eau à 15°), pour des temps d'immersion variant de 1 à 30 minutes et à la température moyenne de 16° .

Durée d'immersion.	Imbibition par :		
	Eau distillée.	Solution saturée de NaCl.	
	Eau % parchemin en cmcubes.	Eau % parchemin en cmcubes.	NaCl % eau en millimolécules.
1 minute	72,3	33,2	520
2 minutes	76,0	46,1	634
5 »	79,7	63,6	640
10 »	80,2	68,1	663
15 »	80,5	68,1	673
30 »	80,6	69,1	668

Ainsi, quelle que soit la durée d'immersion dans la solution saline, le papier parchemin absorbe moins d'eau que lorsqu'il est plongé dans l'eau pure. Dans les deux cas, le coefficient d'imbibition croît rapidement pendant les premières minutes, pour ne plus augmenter ensuite que lentement ; en outre, la différence entre les coefficients correspondant à une même durée d'immersion est d'autant plus grande que cette durée est plus courte. Enfin, les variations dans la teneur du chlorure de sodium montrent que le sel et l'eau ne sont pas absorbés avec la même vitesse par la membrane.

J'ai, d'autre part, étudié, pour un temps d'immersion de 15 minutes, l'imbibition du papier parchemin par des solutions de chlorure de sodium dont les concentrations étaient entre elles comme 1, 2, 4, 6 ; j'ai obtenu les nombres suivants, la température de l'expérience étant toujours voisine de 16°. Les symboles, qui sont, pour plus de commodité, suivis d'une indication concise, ont été exactement définis plus haut.

Q = Concentration initiale.	85,5	170,9	341,8	512,8
ou $85,5 \times$	1	2	4	6
I = Eau % membrane.	74,1	71,6	68,7	64,3
S = Eau à saturation.	83,4	83,4	83,8	85,1
C = NaCl % ^{cmc} solution.	85,5	177,7	347,0	540,2
Γ = NaCl % membrane.	63,2	131,6	256,4	393,1

On voit que le coefficient d'imbibition I diminue quand la concentration augmente et que, même pour les solutions diluées, il est inférieur au coefficient relatif à l'eau pure, que nous avons trouvé égal à 80 ; c'est là un fait que j'ai constamment observé dans l'imbibition

du papier parchemin. D'autre part, la concentration de la solution absorbée est supérieure à celle de la solution initiale : si l'on plonge le parchemin dans une solution saturée de chlorure de sodium, comme nous l'avons fait précédemment, le sel et l'eau sont absorbés dans des proportions telles qu'ils donneraient, en l'absence de la membrane, une solution sursaturée.

Osmose. — J'ai étudié l'osmose, à travers le papier parchemin, de l'eau pure vers les mêmes solutions de chlorure de sodium ; les résultats de ces expériences sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Q = Concentration initiale.	85,5	170,9	341,8	512,8
ou $85,5 \times$	1	2	4	6
—	—	—	—	—
t = température	13 ^o 4	13,7	13,7	13,6
d = durée de l'osmose	2 ^h 45 ^m	1 40	1 45	1 10
w = débit apparent	+0,418	0,934	1,896	3,004
π = NaCl diosmosé	0,189	0,425	0,804	1,200
x = terme de correction	0,053	0,156	0,301	0,545
ω = débit réel	+0,471	1,090	2,197	3,549
Ω = — par dm ²	+2,403	5,561	11,209	18,107
i = Eau % membrane	87,9	84,3	85,7	85,2
s = Eau à saturation	90,4	90,2	88,2	86,8
c = NaCl % ^{cmc} solution	19,5	41,5	74,5	184,6
γ = NaCl % membrane	17,1	37,6	64,9	162,3

L'osmose est ici normale, elle a lieu de l'eau vers la solution. Nous pouvons remarquer de suite que le débit osmotique réel, aussi bien que le débit apparent, augmentent tous deux un peu plus vite que la concentration.

La quantité d'eau absorbée par la membrane pendant l'expérience est, comme dans les déterminations d'imbibition, toujours inférieure au coefficient Eau à saturation et d'autant plus petite que la solution est plus concentrée. La concentration de la solution absorbée est beaucoup plus faible que la moitié de la concentration de la solution initiale, valeur qu'elle semblerait *a priori* pouvoir atteindre.

II. — Solutions de carbonate de potasse.

J'ai dosé volumétriquement le carbonate de potasse par l'acide chlorhydrique 1/10 normal, en présence de l'hélianthine : cet indicateur est très sensible, à condition qu'on l'emploie seulement en très petite quantité. Je me suis entouré de toutes les précautions propres à donner à cette méthode son maximum de précision. Je déterminais le point de virage par comparaison avec une échelle colorimétrique à l'hélianthine ; de plus, j'ai reconnu qu'il était utile d'introduire un terme de correction, représentant la quantité d'acide nécessaire pour faire virer un volume d'eau distillée égal à celui de la liqueur à titrer.

Lors du dosage, dans les eaux d'épuisement de la membrane, du corps dissous absorbé, je m'assure que l'élimination de celui-ci est complète, en titrant les 150 cmcubes provenant des trois premiers lavages et en ajoutant après coup les 50 cmcubes provenant du quatrième lavage : la teinte de passage disparaît, mais une seule goutte d'acide titré doit la rétablir, si la rétrogradation n'est due qu'à l'action dissociante de l'eau sur l'indicateur. J'ai toujours obtenu, avec le carbonate de potasse aussi bien qu'avec l'acide tartrique et l'acide acétique, la totalité de la substance dans les 150 cmcubes.

Plongé dans une solution de carbonate de potasse et séché, le papier parchemin prend une teinte jaune, plus ou moins accentuée suivant la concentration de la solution et qui disparaît complètement par séjour dans l'eau ; j'attribue cette coloration à l'action du carbonate de potasse sur le glucose que contient le papier.

Imbibition. — J'ai étudié l'imbibition, au bout de 15 minutes de séjour, du papier parchemin par des solutions de K^2CO^3 , dont les concentrations sont entre elles comme 1, 2, 4, 6, 8, 10 ; cette dernière correspond à peu près à la solution saturée.

Q = Concentration initiale. ou 36,2 X	36,2 1	72,5 2	144,9 4	217,4 6	289,8 8	362,3 10
I = Eau % membrane . .	70,3	68,0	65,9	56,8	46,7	26,4
S = Eau à saturation . . .	78,5	76,0	80,0	77,9	81,0	83,5
C = K^2CO^3 0,1 % solution	39,8	81,1	158,0	252,9	337,6	384,0
Γ = K^2CO^3 % membrane	28,3	56,5	109,4	155,8	179,0	117,3

Ces résultats conduisent à des conclusions identiques à celles que nous venons de formuler, à propos de l'imbibition du papier parchemin par les solutions de chlorure de sodium. La solution absorbée est, ici encore, plus concentrée que la solution imbibante.

Osmose. — Avec les solutions de carbonate de potasse et le parchemin végétal, le régime d'avancement régulier de la colonne liquide est très rapidement établi et le débit osmotique reste remarquablement constant; aussi n'est-il pas utile de prolonger au delà de 50 à 60 minutes la durée d'une expérience.

Q = Concentration initiale	36,2	72,5	144,9	217,4	289,8	362,3
ou 36,2 X	1	2	4	6	8	10
—	—	—	—	—	—	—
t = température	12°1	12,1	12,1	12,2	12,1	12,2
d = durée de l'osmose .	50 ^m	60	50	50	45	60
w = débit apparent . . .	+0,590	1,120	2,075	2,771	3,275	3,728
π = K^2CO_3 diosmosé .	0,120	0,240	0,419	0,627	0,685	0,791
c = terme de correction	0,045	0,032	0,147	0,259	0,451	0,426
ω = débit réel	+0,635	1,152	2,222	3,030	3,726	4,154
Ω = — par dm ² .	+3,240	5,877	11,336	15,459	19,010	21,193
i = eau % membrane .	86,7	85,3	83,9	81,1	75,7	77,5
s = eau à saturation . .	79,8	81,4	77,6	79,6	83,4	85,6
c = K^2CO_3 % ^{cmc} solut .	15,9	29,0	36,2	48,5	66,7	90,6
γ = K^2CO_3 % membr . .	14,5	25,4	31,1	40,6	50,7	72,5

L'osmose est encore positive, l'eau passe vers la solution. Mais, à l'inverse de ce que nous avons observé avec NaCl, le débit osmotique ne croît pas aussi vite que la concentration; le terme de correction ne modifie d'ailleurs pas l'allure de la courbe obtenue en portant les concentrations en abscisses et les débits en ordonnées: le coefficient angulaire diminue cependant moins rapidement avec ω qu'avec w .

Le coefficient d'imbibition de la membrane atteint, sauf pour les solutions concentrées, des valeurs plus fortes que le coefficient Eau à saturation; nous verrons plus loin l'explication de cette anomalie que l'étude de l'imbibition du parchemin par les liquides purs pouvait nous laisser prévoir. La concentration de la solution absorbée

reste notablement inférieure à la moitié de la concentration de la solution initiale.

III. — Solutions d'acide tartrique.

Le dosage acidimétrique de l'acide tartrique, par l'eau de baryte en présence de la phénolphthaléine, m'a donné d'excellents résultats. En employant un appareil à titrages continus, dans lequel la liqueur alcaline est soustraite à l'action de l'acide carbonique de l'air, le titre de l'eau de baryte ne subit que de faibles changements, au cours d'une série de déterminations.

Bien que l'eau distillée servant à la préparation des solutions, aux expériences d'osmose et aux lavages de la membrane, fût préalablement, comme de coutume, débarrassée de l'acide carbonique qu'elle tenait en dissolution, le volume d'eau de baryte, nécessaire pour amener au rose 200 cmcubes d'eau additionnés de phénolphthaléine, était encore de 0^{cmc}05; j'ai corrigé mes dosages de cette erreur.

Imbibition. — Le tableau suivant résume les résultats obtenus dans l'imbibition du papier parchemin (durée d'immersion : 15 minutes) par des solutions d'acide tartrique de concentrations croissantes.

Q = Concentration initiale	16,7	33,3	66,7	100,0	133,3	200,0
ou 33,3 ×	0,5	1	2	3	4	6
—	—	—	—	—	—	—
I = eau % membrane . . .	74,7	73,9	72,9	72,8	69,1	66,9
C = C ⁴ H ⁶ O ⁶ % ^{cmc} solution.	14,7	34,0	68,6	99,3	136,0	197,3
I' = C ⁴ H ⁶ O ⁶ % membrane.	11,3	26,0	51,3	78,6	106,0	158,6

L'eau à saturation n'a pas été déterminée.

La concentration de la solution absorbée est ici sensiblement égale à Q; les variations observées ont en effet une allure évidemment accidentelle.

Osmose. — J'ai fait, avec les solutions aqueuses d'acide tartrique, deux séries complètes d'expériences, chaque série comprenant elle-même des déterminations répétées dont j'ai pris les résultats moyens. Au cours de la seconde série, entreprise un mois après la première

avec le reste des solutions préparées à cette occasion, j'ai observé un fait assez curieux : le débit osmotique mettait de 1 à 2 heures pour atteindre une valeur constante, alors que, dans la première série, il avait toujours pris au bout d'une demi-heure un régime régulier. L'âge des solutions, récentes dans la première série, vieilles d'un mois dans la seconde, constituait la seule différence dans les conditions expérimentales ; j'ai donc préparé des solutions nouvelles, de même concentration, qui, soumises de suite à l'osmose, se sont comportées exactement comme celles de la première série.

Au reste, la valeur de l'osmose régulière est identique, quel que soit l'âge des solutions ; la diosmose, la concentration de la solution imprégnant la membrane sont les mêmes ; seule, la durée nécessaire à l'établissement du régime régulier varie. Il est difficile, dès lors, de croire à une modification moléculaire non plus qu'à une altération de la substance, que ne manifestent ni l'analyse chimique ni l'examen polarimétrique.

Je donne séparément, dans les tableaux ci-dessous, les résultats des deux séries de déterminations :

 1^{re} SÉRIE.

Q = Concentration initiale	16,7	33,3	66,7	100,0	133,3	200
ou 33,3 ×	0,5	1	2	3	4	6
—	—	—	—	—	—	—
<i>t</i> — température.....	14°8	14,9	14,5	14,7	14,6	14,7
<i>d</i> — durée de l'osmose.....	1 ^h 55 ^m	1 15	1 15	1 30	1 15	1 15
<i>w</i> — débit apparent	0,132	0,298	0,564	0,806	1,003	1,511
π — C ⁴ H ⁶ O ⁶ diosmosé.....	0,037	0,085	0,139	0,209	0,276	0,336
<i>i</i> — eau % membrane.....		89,7	85,8	85,8	87,0	84,7
<i>s</i> — eau à saturation.....		90,2	88,1	88,9	88,9	90,0
<i>c</i> = C ⁴ H ⁶ O ⁶ % ^{cmc} solution..		15,1	22,5	35,0	59,1	77,2
γ = C ⁴ H ⁶ O ⁶ % membrane..		13,7	21,0	30,2	54,1	69,8

2^e SÉRIE.

Q = Concentration initiale	16,7	33,3	66,7	100,0	133,3	200,0	266,7
ou $33,3 \times$	0,5	1	2	3	4	6	8
t = température	14°7	14,8	14,8	14,9	14,9	14,5	14,9
d = durée de l'osmose	4 ^h 0 ^m	2 45	2 0	2 15	2 30	2 30	1 30
w = débit apparent	0,162	0,287	0,545	0,809	0,985	1,501	1,801
π = $C^4H^6O^6$ % membrane	0,036	0,080	0,153	0,202	0,252	0,332	0,368
i = eau % membrane		87,3	88,9	86,0	82,6	83,5	76,8
s = eau à saturation		87,9	86,7	87,0	82,6	88,7	81,7
c = $C^4H^6O^6$ % _{cmc} solution		15,7	29,6	38,5	45,0	77,2	80,6
γ = $C^4H^6O^6$ % membrane.		14,2	27,0	33,8	39,1	69,3	66,0

J'ai calculé le débit osmotique réel à partir des valeurs moyennes de w et de π :

Q =	33,3 $\times$	0,5	1	2	3	4	6	8
w = débit apparent.	I	0,132	0,298	0,564	0,806	1,003	1,511	
	II	0,162	0,287	0,545	0,809	0,985	1,501	1,801
	moyenne	0,147	0,293	0,554	0,807	0,994	1,506	1,801
π = $C^4H^6O^6$ diosmosé.	I	0,037	0,085	0,139	0,209	0,276	0,336	
	II	0,036	0,080	0,153	0,202	0,252	0,332	0,368
	moyenne	0,037	0,083	0,146	0,206	0,264	0,334	0,368
x = terme de correction . .	0,008	0,039	0,080	0,118	0,149	0,186	0,242	
ω = débit réel	+0,155	0,332	0,634	0,925	1,143	1,692	2,043	
Ω = — par dm ² . . .	+0,791	1,694	3,235	4,719	5,831	8,632	10,423	

Les valeurs moyennes des résultats se rapportant à la membrane sont les suivantes :

i = eau % membrane	88,5	87,3	85,9	84,8	84,1	76,8
s = eau à saturation	89,1	87,4	87,9	85,8	89,3	81,7
c = $C^4H^6O^6$ % _{cmc} solution.	15,4	26,0	36,7	52,0	77,2	80,6
γ = $C^4H^6O^6$ % membrane.	14,0	24,0	32,0	46,6	69,5	66,0

L'osmose est normale ; l'accroissement de débit est un peu plus faible que l'accroissement de concentration, et cela aussi bien pour ω que pour w . La valeur du débit (apparent ou réel), pour une concentration $Q = 133,3$, est légèrement inférieure à celle qu'exigerait l'allure générale de la courbe ; je ne crois pas cependant à une erreur expérimentale, que le nombre des observations concordantes rend improbable.

Au point de vue de l'imbibition, le papier parchemin se comporte avec l'acide tartrique de la même manière qu'avec le chlorure de sodium et le carbonate de potasse.

IV. — Solutions d'acide acétique.

Les solutions d'acide acétique ont été préparées à partir de l'acide cristallisable chimiquement pur (point de fusion $= 16^{\circ}67$). J'ai employé pour le dosage de ce corps le même procédé que pour l'acide tartrique : titrage volumétrique par l'eau de baryte, en présence de la phénolphthaléine. Ici encore, j'ai opéré avec le plus grand soin, afin d'obtenir des résultats corrects dans la détermination de quantités parfois très faibles de produit ($\frac{1}{20.000}$ pour la solution la plus diluée).

Imbibition. — La durée de l'immersion étant, comme d'habitude, 15 minutes et la température étant voisine de 16° , j'ai fait varier la concentration de l'eau pure à l'acide acétique pur.

Q = Concentration initiale ou $87,9 \times$	175,8 2	351,7 4	703,3 8	1055,0 12	1406,7 16	1758,3 20
I = eau % membrane. . . .	66,1	64,3	47,3	32,9	10,6	0,0
S = eau à saturation.	80,0	82,6	79,0	80,1	80,5	80,7
C = $C^2H^4O^2$ % ^{smc} solution. .	151,6	290,0	571,7	863,3	891,7	1758,3
$\Gamma = C^2H^4O^2$ % membrane. .	110,0	220,0	385,0	523,3	181,7	61,7

Le coefficient d'imbibition, dès l'abord inférieur au coefficient relatif à l'eau pure, diminue progressivement à mesure que la teneur en acide acétique augmente et devient nul, lorsque le liquide imbibant

est de l'acide acétique pur. La concentration de la solution absorbée est nettement plus faible que celle de la solution imbibante.

Osmose. — Dans les expériences avec l'acide acétique comme avec l'acide tartrique, j'ai graissé légèrement l'intérieur de l'osmomètre pour protéger le nickel contre l'action de la solution. La détermination du débit osmotique vers l'acide acétique pur ne réussit pas toujours : la température du bain étant inférieure au point de congélation du produit, il arrive parfois que la surfusion cesse et que l'acide cristallise; on en est aussitôt averti par un recul brusque, puis continu, du liquide dans le tube mesureur.

Q = Concentration initiale. ou $87,9 \times$	175,8	351,7	703,3	1055,0	1406,7	1758,3
—	2	4	8	12	16	20
—	—	—	—	—	—	—
t = température	12°4	12,4	12,5	12,9	12,7	12,8
d = durée de l'osmose	55 ^m	50	1 0	50	1 15	45
w = débit apparent	+ 0,530	0,938	1,644	2,170	2,432	2,186
π = $C^2H^4O^2$ diosmosé	0,237	0,442	0,708	0,819	0,925	0,994
x = terme de correction	+ 0,205	0,389	0,662	0,834	1,097	2,014
ω = débit réel	+ 0,735	1,327	2,306	3,004	3,529	4,200
Ω = — par dm^2	+ 3,750	6,770	11,765	15,326	18,005	21,428
i = eau % membrane	85,7	81,9	75,3	70,7	69,1	57,3
s = eau à saturation	89,0	85,2	83,7	84,6	86,6	86,8
c = $C^2H^4O^2$ % ^{cmc} solut . . .	43,3	86,7	125,0	198,3	306,7	391,7
γ = $C^2H^4O^2$ % membrane . .	38,3	76,7	101,7	156,7	251,7	291,7

L'osmose se produit dans le sens habituel, de l'eau vers la solution. Si l'on compare les courbes, en fonction de la concentration, des débits apparent et réel, on voit que la première montre des accroissements de plus en plus faibles et, pour une teneur voisine de 1400 millimolécules, passe par un maximum; au contraire, dans la seconde courbe représentant le débit osmotique réel, la diminution du coefficient angulaire est moins élevée et conserve à peu près la même valeur pour toutes les concentrations. *Le maximum de débit n'est donc qu'apparent.*

Les nombres relatifs à l'état d'imbibition de la membrane ne présentent, à première vue, aucune particularité essentielle; nous y reviendrons d'ailleurs bientôt, en les comparant, dans un examen d'ensemble, aux résultats concernant les autres solutions.

V. — Comparaison et discussion des résultats.

Il faut maintenant, par un examen parallèle des résultats obtenus avec le papier parchemin, soit dans l'absorption, soit dans l'osmose des solutions aqueuses, chercher à mettre en évidence les relations qui peuvent exister entre ces deux ordres de phénomènes.

Variation du coefficient d'imbibition. — Remarquons avant tout que, même pour les solutions diluées, le coefficient d'imbibition (15 minutes) est toujours plus faible que le coefficient de même durée relatif à l'eau. En outre, la quantité maximum d'eau, que peut absorber la membrane par séjour dans l'eau pure, après action de la solution et élimination du corps dissous, est sensiblement constante, quelles que soient la nature et la concentration de la solution, et un peu inférieure à celle dont peut se saturer une membrane neuve plongée dans l'eau. Je ne crois pas qu'il faille attribuer cette dernière variation à l'influence du corps dissous : il est plus naturel de la rapporter à la diminution progressive du pouvoir d'imbibition, qui résulte, ainsi que nous l'avons constaté au début de ces recherches, d'immersions successives, entraînant pour la membrane une perte de substances solubles éminemment actives. Nous admettrons donc que le nombre 92, déterminé par des expériences spéciales, représente la quantité d'eau à saturation qu'absorbe le papier parchemin, après action des solutions.

Ceci posé, nous étudierons la variation du coefficient d'imbibition sous la forme suivante. J'appelle *diminution du pouvoir d'imbibition*, pour une solution déterminée, *la différence entre le coefficient d'imbibition à saturation de la membrane pour l'eau pure et le coefficient d'imbibition de la membrane pour cette solution*.

Pour chaque concentration, j'ai deux valeurs de cette quantité : l'une qui correspond aux expériences d'imbibition et que je désigne par ΔI ; l'autre qui correspond aux expériences d'osmose et que je désigne par Δi .

ΔI et Δi seront positifs, lorsque le coefficient d'imbibition de la membrane pour la solution sera inférieur au coefficient d'imbibition pour l'eau pure : c'est le cas général. Ils seront négatifs dans le cas contraire.

Ces valeurs, calculées d'après les déterminations dont je viens de donner le détail, sont rassemblées dans le tableau ci-dessous. *Les nombres, qui ne sont pas précédés du signe —, sont toujours positifs.*

K^2CO^3	$Q = 36,2 \times$	$\frac{1}{21,7}$	$\frac{2}{24,0}$	$\frac{4}{26,1}$	$\frac{6}{35,2}$	$\frac{8}{45,3}$	$\frac{10}{65,6}$
	$\Delta I =$						
	$\Delta i =$	5,3	6,7	8,1	10,9	16,3	(14,5)
NaCl ..	$Q = 85,5 \times$	$\frac{1}{17,9}$	$\frac{2}{20,4}$	$\frac{4}{23,3}$	$\frac{6}{27,7}$		
	$\Delta I =$						
	$\Delta i =$	4,1	(7,7)	6,3	6,8		
$C^2H^4O^2$	$Q = 87,9 \times$	$\frac{2}{25,9}$	$\frac{4}{27,7}$	$\frac{8}{44,7}$	$\frac{12}{59,1}$	$\frac{16}{81,4}$	$\frac{20}{92,0}$
	$\Delta I =$						
	$\Delta i =$	6,3	10,1	16,7	21,3	22,9	34,7
$C^4H^6O^6$	$Q = 33,3 \times$	$\frac{1}{18,1}$	$\frac{2}{19,1}$	$\frac{3}{19,2}$	$\frac{4}{22,9}$	$\frac{6}{25,1}$	$\frac{8}{—}$
	$\Delta I =$						
	$\Delta i =$	3,5	4,7	6,1	7,2	7,9	15,2

Ainsi ΔI et Δi sont toujours positifs : le corps dissous s'oppose à l'absorption de l'eau par le papier parchemin. Mais les déterminations d'imbibition ne sont pas assez précises pour permettre de dégager la loi de variation de ces facteurs en fonction de la concentration. Nous n'avons qu'une indication qualitative très nette : ils croissent constamment avec la concentration, mais moins vite qu'elle. Seules, les valeurs de Δi correspondant à NaCl ($Q = 171$) et K^2CO^3 ($Q = 362$) font exception ; il y a lieu de voir là des nombres aberrants.

Il semble à peine utile de signaler que ΔI est supérieur à Δi : cependant nous observerons parfois l'inverse avec la vessie de porc.

Variation de concentration de la solution absorbée. — J'appelle *diminution de concentration*, dans les expériences d'imbibi-

tion, la différence entre la concentration de la solution imbibante et celle de la solution absorbée par la membrane : je la désigne par ΔC , qui sera positif tant que la solution absorbée sera moins concentrée que la solution initiale.

Dans les expériences d'osmose où la membrane sépare une solution de son dissolvant, il est clair que, si le diaphragme absorbait des volumes égaux de solution et d'eau, la teneur de la solution qui résulterait de leur mélange serait sensiblement la demi-concentration de la solution initiale. J'appelle donc *diminution de concentration moyenne*, dans ces expériences, la différence entre cette concentration théorique et la concentration de la solution réellement absorbée par la membrane : cette différence, que je désigne par δc , restera positive tant que la concentration de la solution absorbée sera inférieure à la moitié de la concentration de la solution initiale.

Le tableau suivant donne les valeurs des diminutions de concentration ainsi définies :

K^2CO^3	$Q = 36,2 \times$	$\frac{1}{1}$	$\frac{2}{2}$	$\frac{4}{4}$	$\frac{6}{6}$	$\frac{8}{8}$	$\frac{10}{10}$
	$\Delta C =$	$-3,6$	$-8,6$	$-13,1$	$-35,5$	$-47,8$	$-21,7$
	$\delta c =$	$+2,2$	$+7,2$	$+36,2$	$+60,2$	$+78,2$	$+90,6$
$NaCl$	$Q = 85,5 \times$	$\frac{1}{1}$	$\frac{2}{2}$	$\frac{4}{4}$	$\frac{6}{6}$		
	$\Delta C =$	$0,0$	$-6,8$	$-5,2$	$-27,4$		
	$\delta c =$	$+23,2$	$+44,0$	$+96,4$	$(+71,8)$		
$C^2H^4O^2$	$Q = 87,9 \times$	$\frac{2}{2}$	$\frac{4}{4}$	$\frac{8}{8}$	$\frac{12}{12}$	$\frac{16}{16}$	$\frac{20}{20}$
	$\Delta C =$	$+24,2$	$+61,7$	$+131,6$	$+191,7$	$+515,0$	$0,0$
	$\delta c =$	$+44,6$	$+89,1$	$+226,7$	$+329,2$	$+396,7$	$+487,4$
$C^4H^6O^6$	$Q = 33,3 \times$	$\frac{1}{1}$	$\frac{2}{2}$	$\frac{3}{3}$	$\frac{4}{4}$	$\frac{6}{6}$	$\frac{8}{8}$
	$\Delta C =$	$-0,7$	$-1,9$	$+0,7$	$-2,7$	$+2,7$	
	$\delta c =$	$+1,3$	$+7,3$	$+13,3$	$+14,7$	$+22,8$	$+52,7$

ΔC est négatif avec K^2CO^3 et $NaCl$; il est voisin de zéro avec $C^4H^6O^6$ et devient nettement positif avec $C^2H^4O^2$. Ceci revient à dire que, dans les expériences d'imbibition, la concentration de la solution absorbée par la membrane est tantôt supérieure (K^2CO^3 et $NaCl$),

tantôt égale ($C^4H^6O^6$) et tantôt inférieure ($C^2H^4O^2$) à celle de la solution imbibante.

δc est toujours positif : la concentration de la solution, dont la membrane est imprégnée pendant l'osmose, est toujours inférieure à la demi-concentration de la solution initiale.

La loi d'accroissement de ΔC et de δc avec la concentration ne se dégage pas sous une forme rigoureuse. La variation, positive ou négative, des deux facteurs est, sauf pour δc de NaCl ($Q = 513$), d'autant plus grande que la solution en étude est plus concentrée. Cependant les valeurs de ΔC doivent forcément passer par un maximum pour une concentration déterminée : c'est ce qui se produit avec les solutions de carbonate de potasse entre $36,2 \times 8$ et $36,2 \times 10$ millimolécules % et celles d'acide acétique entre $87,9 \times 16$ et $87,9 \times 20$.

Il paraîtrait logique que δc eût le même signe que ΔC : il n'en est rien. Il faut, croyons-nous, attribuer la cause de cette anomalie à la diosmose, qui tend à diluer la solution dont s'imbibe la membrane pendant l'osmose.

Variation dans le poids de corps dissous absorbé. —

La concentration de la solution dont la membrane est imprégnée ne donne aucune indication sur la quantité de corps dissous que la membrane est susceptible d'absorber.

J'ai exprimé en millimolécules-gramme, en le rapportant à 100 gr. de papier parchemin, ce poids qui peut être considéré comme un coefficient d'absorption relatif au corps dissous et je l'ai désigné par Γ ou γ , selon qu'il résulte des déterminations d'imbibition ou de celles d'osmose.

K^2CO^3 .	{	$Q = 36,2 \times$	$\frac{1}{}$	$\frac{2}{}$	$\frac{4}{}$	$\frac{6}{}$	$\frac{8}{}$	$\frac{10}{}$
		$\Gamma =$	28,3	56,5	109,4	155,8	179,0	117,3
		$\gamma =$	14,5	25,4	31,1	40,6	50,7	72,5
NaCl ..	{	$Q = 85,5 \times$	$\frac{1}{}$	$\frac{2}{}$	$\frac{4}{}$	$\frac{6}{}$		
		$\Gamma =$	63,2	131,6	256,4	393,1		
		$\gamma =$	17,1	37,6	64,9	162,3		

$C^2H^4O^2$	$\left\{ \begin{array}{l} Q = 87,9 \times \\ \Gamma = \\ \gamma = \end{array} \right.$	$\frac{2}{110,0}$	$\frac{4}{220,0}$	$\frac{8}{385,0}$	$\frac{12}{523,3}$	$\frac{16}{181,7}$	$\frac{20}{61,7}$
		38,3	76,7	101,7	156,7	251,7	291,7
$C^4H^6O^6$	$\left\{ \begin{array}{l} Q = 33,3 \times \\ \Gamma = \\ \gamma = \end{array} \right.$	$\frac{1}{11,3}$	$\frac{2}{26,0}$	$\frac{3}{51,3}$	$\frac{4}{78,6}$	$\frac{6}{106,0}$	$\frac{8}{158,6}$
		14,0	24,0	32,0	46,6	69,3	66,0

Nous voyons que :

1° Dans les expériences d'osmose, le poids de corps dissous absorbé augmente continuellement avec la concentration. Dans les expériences d'imbibition, il passe par un maximum, lorsque la solution est suffisamment concentrée; l'existence de ce maximum semble indiquer que l'affinité de l'eau pour le corps dissous, aussi bien que celle de la membrane pour ce corps, règlent l'absorption de ce dernier.

2° Sauf pour les solutions très concentrées, Γ est presque partout supérieur à 2γ : ce fait trouve une explication vraisemblable dans l'influence de la diosmose qui tend à diminuer la valeur de γ .

3° Pour une même concentration, les quantités de corps dissous absorbés par la membrane sont une fraction assez constante de la concentration (comparer les valeurs de Γ/Q dans le tableau pages 106 et 107). La membrane montre ainsi pour ces corps une affinité électrique peu différenciée. Cela est vrai surtout pour Γ ; la diosmose exerce encore, à ce point de vue, sur γ une action perturbatrice.

Variation de l'osmose et de la diosmose avec la concentration. — L'osmose ni la diosmose ne sont proportionnelles à la concentration : avec les solutions de K^2CO^3 , de $C^4H^6O^6$ et de $C^2H^4O^2$, elles croissent plus lentement que celle-ci. Avec les solutions de $NaCl$, le débit osmotique augmente plus vite que la concentration ; il en est de même de la diosmose qui suit cependant de plus près la loi de proportionnalité.

De l'analogie que présentent les variations de π et de ω , il ne faudrait pas conclure au parallélisme. La valeur du rapport $\frac{\pi}{\omega}$ diminue à mesure que la concentration augmente ; cependant, avec

les solutions de K^2CO^3 , ce rapport paraît osciller autour d'une valeur moyenne.

$$K^2CO^3. \left\{ \begin{array}{l} Q = 36,2 \times \frac{1}{\omega} = 0,189 \quad \frac{2}{\omega} = 0,208 \quad \frac{4}{\omega} = 0,188 \quad \frac{6}{\omega} = 0,207 \quad \frac{8}{\omega} = 0,184 \quad \frac{10}{\omega} = 0,190 \end{array} \right.$$

$$NaCl. \left\{ \begin{array}{l} Q = 85,5 \times \frac{1}{\omega} = 0,401 \quad \frac{2}{\omega} = 0,390 \quad \frac{4}{\omega} = 0,366 \quad \frac{6}{\omega} = 0,338 \end{array} \right.$$

$$C^2H^4O^2 \left\{ \begin{array}{l} Q = 87,9 \times \frac{2}{\omega} = 0,322 \quad \frac{4}{\omega} = 0,333 \quad \frac{8}{\omega} = 0,307 \quad \frac{12}{\omega} = 0,273 \quad \frac{16}{\omega} = 0,262 \quad \frac{20}{\omega} = 0,237 \end{array} \right.$$

$$C^4H^6O^6 \left\{ \begin{array}{l} Q = 33,3 \times \frac{1}{\omega} = 0,250 \quad \frac{2}{\omega} = 0,230 \quad \frac{3}{\omega} = 0,222 \quad \frac{4}{\omega} = 0,231 \quad \frac{6}{\omega} = 0,197 \quad \frac{8}{\omega} = 0,180 \end{array} \right.$$

Si nous cherchons maintenant à rattacher la variation, en fonction de la concentration, du débit osmotique à celle de la diminution du pouvoir d'imbibition, nous n'obtenons aucune relation de proportionnalité; nous constatons seulement que l'accroissement de ΔI et de Δi avec la concentration est beaucoup plus lent que celui de ω .

Par contre, il se dégage de la comparaison de π avec Γ et γ que, pour chaque série de solutions de même nature, la diosmose varie avec la concentration de la même façon que la quantité de corps dissous absorbé par la membrane.

$$K^2CO^3. \left\{ \begin{array}{l} Q = 36,2 \times \frac{1}{\omega} \\ \frac{\pi}{Q} = 10^{-3} \times 3,31 \quad \frac{2}{\omega} = 3,31 \quad \frac{4}{\omega} = 2,90 \quad \frac{6}{\omega} = 2,90 \quad \frac{8}{\omega} = 2,35 \\ \frac{\gamma}{Q} = 0,400 \quad \frac{2}{\omega} = 0,350 \quad \frac{4}{\omega} = 0,215 \quad \frac{6}{\omega} = 0,187 \quad \frac{8}{\omega} = 0,175 \\ \frac{\Gamma}{Q} = 0,780 \quad \frac{2}{\omega} = 0,780 \quad \frac{4}{\omega} = 0,755 \quad \frac{6}{\omega} = 0,717 \quad \frac{8}{\omega} = 0,618 \end{array} \right.$$

		$Q = 85.5 \times$	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>4</u>	<u>6</u>	
NaCl . . .	$\frac{\pi}{Q} = 10^{-3} \times$	2.22	2.52	2.34	2.34		
	$\frac{\gamma}{Q} =$	0.200	0.220	(0.190)	0.317		
	$\frac{\Gamma}{Q} =$	0.740	(0.770)	0.750	0.767		
		$Q = 87.9 \times$	<u>2</u>	<u>4</u>	<u>8</u>		
$C^2H^4O^2$.	$\frac{\pi}{Q} = 10^{-3} \times$	1.38	1.26	1.02			
	$\frac{\gamma}{Q} =$	0.222	0.216	0.144			
	$\frac{\Gamma}{Q} =$	0.628	0.626	0.547			
		$Q = 33.3 \times$	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>4</u>	<u>6</u>	<u>8</u>
$C^4H^6O^6$.	$\frac{\pi}{Q} = 10^{-3} \times$	2.55	2.25	1.95	1.65	1.35	
	$\frac{\gamma}{Q} =$	0.420	0.360	0.350	0.346	0.250	
	$\frac{\Gamma}{Q} =$	0.780	0.770	(0.795)	(0.793)		

Nous voyons, en effet, à travers quelques nombres discordants enfermés entre parenthèses, que pour K^2CO^3 , $C^2H^4O^2$ et $C^4H^6O^6$, les valeurs des trois rapports diminuent constamment quand la concentration augmente et que, pour NaCl, à l'accroissement de Γ/Q et de γ/Q , correspond un léger accroissement de π/Q .

Il y a plus : dans les limites de concentration auxquelles se rapportent les résultats précédents, les variations maxima des trois rapports considérés se groupent assez bien, pour chaque nature de solutions, autour d'une même valeur.

	NaCl	C ² H ⁴ O ²	K ² CO ³	C ⁴ H ⁶ O ⁶
π :	$\frac{2,22}{2,34} = 0,95$	$\frac{1,38}{1,02} = 1,4$	$\frac{3,31}{2,35} = 1,4$	$\frac{2,55}{1,35} = 1,9$
γ :	$\frac{0,200}{0,317} = 0,63$	$\frac{0,222}{0,144} = 1,5$	$\frac{0,400}{0,175} = (2,3)$	$\frac{0,420}{0,250} = 1,7$
Γ :	$\frac{0,740}{0,767} = 0,96$	$\frac{0,628}{0,547} = 1,2$	$\frac{0,780}{0,618} = 1,3$	

Variation de l'osmose avec la nature des solutions. —

Il ressort de l'ensemble des résultats précédents que la nature du corps dissous influe sur les valeurs de la diosmose et du débit osmotique réel, comme aussi sur celles des facteurs d'imbibition ; mais il n'apparaît encore, à ce point de vue, aucune relation simple entre les unes et les autres. Pour établir une comparaison plus fructueuse, j'ai, par interpolation graphique sur les courbes construites en fonction de la concentration, ramené pour toutes les solutions ces diverses valeurs à des concentrations équimoléculaires.

1^o COMPARAISON DE Ω avec ΔI et Δi .

	1/20 mol.	1/10 mol.	1/5 mol.	1/3 mol.	1/2 mol.	1/1 mol.
K ² CO ³ .	$\Omega = + 4,23$	7,91	14,44	20,26		
	$\Delta i = + 5,8$	7,2	10,2	15,2		
	$\Delta I = + 22,5$	24,8	32,9	57,3		
C ⁴ H ⁶ O ⁶	$\Omega = + 2,45$	4,70	8,60			
	$\Delta i = + 4,1$	6,1	7,9			
	$\Delta I = + 18,6$	19,2	25,1			
NaCl.	$\Omega = + 2,91$	6,58	10,92	17,60		
	$\Delta i = + 4,6$	7,5	6,4	6,8		
	$\Delta I = + 18,3$	20,8	23,1	27,4		
C ² H ⁴ O ²	$\Omega = + 2,19$	4,18	6,48	8,93	14,80	
	$\Delta i = + 3,5$	6,8	9,7	12,8	20,6	
	$\Delta I = + 14,9$	26,1	27,2	34,5	56,6	

J'ai, dans ce premier tableau, comparé les débits réels Ω et les diminutions du coefficient d'imbibition. Les solutions sont classées par ordre de débits osmotiques décroissants, ordre qui reste maintenant invariable pour toutes les concentrations, de sorte que les valeurs de Ω diminuent de haut en bas dans chaque colonne verticale correspondant à une même concentration moléculaire. Or, nous constatons que les valeurs de ΔI et de Δi varient respectivement de la même manière que Ω : l'exception présentée par les solutions concentrées d'acide acétique me semble due à ce que les résultats expérimentaux correspondants, pour le chlorure de sodium, sont vraisemblablement trop faibles.

Nous sommes donc amené, en ce qui concerne l'osmose des solutions à travers le papier parchemin, aux conclusions suivantes :

1° *Le débit osmotique n'est pas en relation simple avec le poids moléculaire de la substance dissoute, même en tenant compte de l'ionisation.*

2° *Le débit osmotique varie comme la diminution du coefficient d'imbibition.* Le rapport $\frac{\Omega}{\Delta i}$, ne paraît cependant pas indépendant de la nature du corps dissous, sauf en solution diluée : sa valeur croît avec la concentration, ainsi qu'il ressort des nombres suivants :

	1/20 mol.	1/10 mol.	1/5 mol.	1/3 mol.	1/2 mol.	1/1 mol.
$K^2CO^3 =$	0,73	1,10	1,41	1,33		
$C^4H^6O^6 =$	0,60	0,77	1,08			
$NaCl =$		0,63	0,88	1,70		
$C^2H^4O^2 =$		0,63	0,62	0,69	0,70	0,72

Cette relation est tout à fait analogue à celle que nous avons trouvée pour l'osmose des liquides purs.

2° COMPARAISON DE Ω avec ∂c .

		1/20 mol.	1/10 mol.	1/5 mol.	1/3 mol.
$K^2CO^3.$	$\Omega =$	+ 4,23	7,91	14,44	20,26
	$\partial c =$	+ 4	18	54	85
$C^4H^6O^6$	$\Omega =$	+ 2,45	4,70	8,60	
	$\partial c =$	+ 5	14	22	

	1/20 mol.	1/10 mol.	1/5 mol.	1/3 mol.
$\text{NaCl} \dots \left\{ \begin{array}{l} \Omega = \\ \partial c = \end{array} \right.$		+ 2,91 + 25	6,58 52	10,92 92
$\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2 \left\{ \begin{array}{l} \Omega = \\ \partial c = \end{array} \right.$		+ 2,19 + 25	4,18 50	6,48 85

De cette comparaison, il ressort que les valeurs de ∂c , relatives à une même concentration, sont peu différentes. Ceci montrerait que, l'osmose se produisant de l'eau vers des solutions de même concentration et de natures diverses, la concentration de la solution absorbée par la membrane est à peu près constante et toujours inférieure à la demi-concentration initiale. Les corps dont nous avons étudié les solutions ont donc pour le papier parchemin des affinités sensiblement égales et peu énergiques.

C'est là une conclusion que nous avons déjà été conduit à formuler : nous avons constaté en effet que, pour une même concentration, la nature du corps dissous influe peu sur le poids de substance absorbée par la membrane. Les faibles écarts observés ne sont d'ailleurs aucunement corrélatifs des variations du débit osmotique que nous ne trouvons pas, en conséquence, soumis à d'autres influences que celles du pouvoir d'imbibition et de l'affinité moléculaire entre corps dissous et dissolvant.

Variation de la diosmose avec la nature des solutions.

— La diosmose varie avec la nature de la substance dissoute d'une façon tout à fait indépendante du débit osmotique, ainsi qu'il résulte des valeurs obtenues précédemment pour le rapport $\frac{\pi}{\omega}$. Elle ne dépend pas davantage de la quantité de corps dissous absorbé par le parchemin et ne semble pas reliée, comme la diffusion libre, à la conductibilité électrique, c'est-à-dire au degré de dissociation : les nombres suivants représentent, pour une concentration de 1/5 moléc. %, les valeurs de Ω en cmcubes, de π , de Γ et de γ , exprimées en millimolécules, auxquelles j'ai joint les conductibilités moléculaires, μ , à 18°, calculées pour cette concentration.

	π	Ω	Γ	γ	$\mu. 10^8$
NaCl	8,3	6,6	152	43	648
C ² H ⁴ O ² . . .	4,5	4,2	127	43	7
K ² CO ³	4,2	14,4	143	38	1001
C ⁴ H ⁶ O ⁶ . . .	2,2	8,6	159	69	45

Par contre, pour des concentrations équimoléculaires, il se trouve que le nombre de molécules qui diosmosent à travers le papier parchemin, varie en sens inverse du poids moléculaire de la substance dissoute ; c'est ce qui résulte du simple examen du tableau ci-dessous, dans lequel j'ai exprimé π en millimolécules :

	NaCl P.M. = 58,5.	C ² H ⁴ O ² P.M. = 60.	K ² CO ³ P.M. = 138.	C ⁴ H ⁶ O ⁶ P.M. = 150.
1/20 mol	—	—	1,2	0,8
1/10 —	3,9	2,3	2,2	1,4
1/5 —	8,3	4,5	4,2	2,2
1/3 —	13,3	7,1	5,4	—
1/2 —	19,9	9,3	—	—

Si l'on a égard à l'ionisation des solutions de NaCl et de K²CO³, le fait apparaîtra plus frappant. En admettant qu'il n'est pas une simple coïncidence et qu'il soit vérifié par d'autres observations, il tendrait à démontrer qu'avec le papier parchemin la diosmose se produit principalement, sinon complètement, par voie intermicellaire, qui laisse aux influences capillaires loisir de s'exercer pour ralentir le passage des grosses molécules.

MEMBRANE ANIMALE : VESSIE DE PORC.

Lors de l'étude des liquides purs, j'ai montré à quelles causes d'erreur on est exposé dans l'emploi de la vessie de porc comme membrane et j'ai indiqué quelles sont, si l'on veut s'y soustraire, les conditions à remplir. Dans ces recherches sur les solutions, les exigences restent les mêmes et j'ai fait, comme auparavant, mon possible pour m'y soumettre.

J'ai fait porter les expériences sur les solutions aqueuses de chlo-

rure de sodium, de carbonate de potasse, d'alcool éthylique, d'acide acétique et d'acide tartrique, de diverses concentrations; j'ai aussi opéré avec les mélanges d'alcool éthylique et d'alcool méthylique.

Lorsque je ne précise pas les conditions de l'osmose, il est entendu qu'elle est toujours provoquée entre le dissolvant pur et la solution et que la face externe de la membrane est tournée vers le dissolvant. L'épaisseur moyenne du diaphragme, imbibé d'eau, était de $0^{\text{mm}}17$, comme dans les recherches sur les liquides purs; elle atteint $0^{\text{mm}}20$ dans deux séries d'expériences sur les solutions aqueuses d'alcool éthylique.

I. — Solutions de carbonate de potasse.

J'ai conservé, pour le dosage de K^2CO^3 , la méthode volumétrique (acide chlorhydrique et hélianthine), telle que je l'ai employée précédemment dans les recherches sur le papier parchemin. Il était indispensable, avant d'adopter ce mode de dosage, de vérifier l'exactitude du fait observé par Graham¹ au cours de ses expériences sur l'osmose des solutions de K^2CO^3 ; pour déterminer la quantité de sel diosmosé, ce savant a dosé parallèlement la potasse par les procédés alcalimétriques et à l'état de sulfate: il a toujours trouvé, par cette dernière méthode, des résultats supérieurs de $1/3$ à ceux fournis par la volumétrie.

En conséquence, j'ai monté deux endosmomètres munis de vessie de porc, ainsi que les préparait Graham; je les ai remplis d'une solution de K^2CO^3 contenant 10 gr. de sel pour 100 cmcubes; le liquide extérieur était de l'eau pure. Au bout de plusieurs heures, j'ai effectué sur ces liquides, dans lesquels le sel avait diosmosé, des dosages comparatifs de potasse, qui, calculés en K^2CO^3 , m'ont donné pour les osmomètres I et II les nombres suivants:

	I	II
Dosage alcalimétrique.	$0^{\text{gr}}5831$	$0^{\text{gr}}3218$
Dosage à l'état de K^2SO^4	$0, 5805$	$0, 3221$
Dosage à l'état de K^2AzO^3	$0, 5819$	

¹ Graham, *Ann. de Chimie* [3], t. XLV, p. 55, 1855.

Les résultats sont pratiquement identiques : l'écart de $\frac{1}{200}$, que présentent les deux premiers dosages de l'expérience I, est même en sens inverse de celui qui nous occupe. Rien ne permet de conclure, en l'espèce, à l'infidélité de la méthode alcalimétrique et je ne puis m'expliquer la cause de l'écart énorme signalé par Graham.

Imbibition. — Dans ces déterminations, la durée d'imbibition a été de 15 minutes, à une température moyenne de 16°.

Q = Concentration initiale	36,2	72,5	144,9	217,4	289,8	362,3
ou 36,2 ×	1	2	4	6	8	10
I = eau $\frac{0}{100}$ membrane. . .	248	186	103	51	32	24
S = eau à saturation.	990	977	1100	1003	1044	1032
C = K ² CO ³ $\frac{0}{100}$ solution . .	33,3	63,8	117,4	140,6	160,9	140,6
Γ = K ² CO ³ $\frac{0}{100}$ membrane.	85,5	121,7	124,6	74,6	52,9	34,8

Les résultats obtenus ici ne ressemblent en rien à ce que nous avons observé avec le papier parchemin. Le coefficient d'imbibition I est, pour les solutions étendues, *supérieur* au coefficient d'imbibition dans l'eau pure (151); de plus, après élimination du sel, la membrane absorbe une quantité d'eau environ trois fois plus grande que si elle n'avait pas subi l'action de K²CO³ (1024 en moyenne au lieu de 384). La concentration de la solution absorbée reste, même pour les solutions diluées, bien inférieure à celle de la solution imbibante. Notons enfin la très rapide décroissance des coefficients I et Γ.

Osmose. — Avec la vessie de porc comme avec le papier parchemin, les solutions de K²CO³ produisent une osmose remarquable, non moins par son intensité que par le prompt établissement et la constance du régime régulier de débit.

Q = Concentration initiale ou $36,2 \times$	36,2 1	72,5 2	144,9 4	217,4 6	289,8 8	362,3 10
	—	—	—	—	—	—
t = température	11°5	12,0	12,1	11,8	11,7	11,8
d = durée de l'osmose	1 ^h 0 ^m	1 0	45	45	1 0	45
w = débit apparent	+ 1,510	2,097	2,729	3,095	3,363	3,578
π = K^2CO^3 diosmosé	0,077	0,131	0,279	0,301	0,256	0,271
x = terme de correction	0,042	0,003	0,110	0,213	0,255	0,266
ω = débit réel	+ 1,552	2,100	2,839	3,308	3,618	3,844
Ω = — par dm^2	+ 7,918	10,714	14,484	16,877	18,459	19,612
i = eau % membrane	619	519	404	268	226	180
s = eau à saturation	901	950	903	700	649	652
c = K^2CO^3 % solution	15,9	25,4	37,7	47,1	46,3	62,3
γ = K^2CO^3 % membrane . . .	98,5	127,5	156,5	126,8	107,9	114,4

L'osmose a lieu dans la direction normale, de l'eau vers la solution. Le terme de correction qui, pour la solution la plus concentrée, n'atteint pas 0,08 de la valeur du débit apparent ne modifie pas l'allure des variations du débit osmotique : pour ω comme pour w , le coefficient augulaire de la courbe diminue très rapidement quand la concentration augmente (voir Graphique 1).

C'est là un fait que Graham avait déjà observé, pour des concentrations allant de 7,25 à 72,5 millimolécules %. Il est difficile de comparer, en valeur absolue, ses nombres avec les miens, car cet auteur fait subir à ses membranes des traitements divers qui en changent soit l'épaisseur, soit les propriétés. Il trouve¹ cependant, pour des conditions expérimentales assez voisines de celles dans lesquelles je me place, que l'intensité de l'osmose, pour une concentration $Q = 72,5$, se traduit par une ascension moyenne de 607^{mm} en 5 heures ; ce résultat, rendu indépendant des dimensions de l'appareil, donne un débit apparent à l'heure et par dm^2 de 12^{cmc}14. J'ai, pour une concentration identique, un débit apparent de $\frac{2,097}{0,196} = 10^{cmc}70$ par dm^2 , nombre assez voisin du précédent.

¹ Graham, *Ann. Chim.*, t. LXV, p. 54.

Par contre, il obtient, avec la même solution, une quantité de sel diffusé, en 1 heure et par dm² de membrane, égale à 1^{gr}336, alors que j'observe une diosmose, moitié moindre, de $\frac{0,131}{0,196} = 0^{\text{sr}}668$.

En ce qui concerne les nombres du tableau précédent, relatifs à la membrane, l'influence du carbonate de potasse sur l'état anormal d'hydratation de la vessie, influence que les expériences d'imbibition nous ont déjà révélée, trouve une pleine confirmation.

II. — Solutions de chlorure de sodium.

J'ai dû renoncer, pour le dosage volumétrique du chlore dans les eaux de lavage de la membrane, à la méthode de Vohlard qui, en présence des matières organiques cédées à l'eau par la vessie, perdait ses qualités de précision par suite de la décomposition rapide du sulfocyanure ferrique. Comme les concentrations des eaux de lavage étaient notablement supérieures à celles que j'avais rencontrées dans les expériences sur le papier parchemin, j'ai eu recours à la méthode de Mohr, qui n'a pas présenté le même inconvénient.

Imbibition. — Les membranes ont été soumises à la durée habituelle d'immersion : 15 minutes.

Q = Concentration initiale	85,5	170,9	341,8	512,8
ou 85,5 ×	1	2	4	6
I = eau % membrane . . .	174	158	122	85
S = eau à saturation . . .	540	553	378	344
C = NaCl % solution . . .	85,5	164,1	329,9	488,9
Γ = NaCl % membrane . .	150,4	270,0	430,7	463,2

Avec les deux premières solutions, le coefficient d'imbibition est légèrement supérieur au coefficient eau pure (151); pour ces mêmes teneurs, le chlorure de sodium semble avoir une action sur la quantité d'eau maximum que peut retenir la membrane. La concentration de la solution absorbée suit de très près celle de la solution imbibante.

Je n'ai à comparer à mes valeurs de C que celles obtenues par

Ludwig¹ dans l'imbibition de la vessie par deux solutions de NaCl. J'ai amené ses concentrations à exprimer, comme les miennes, le nombre de millimolécules de sel pour 100 cmcubes de solution et, par interpolation, j'ai fait correspondre mes résultats aux concentrations des solutions initiales employées par Ludwig.

Q = Concentration initiale.	C = NaCl absorbé	
	Ludwig.	Flusin.
181	127	174
372	318	359

Les nombres de Ludwig sont sensiblement inférieurs aux miens. Ce résultat n'est pas pour nous surprendre : la discussion de son mode opératoire nous avait fait prévoir qu'il devait conduire à des résultats trop faibles.

Osmose. — Les expériences d'osmose n'ont donné lieu à aucune observation particulière. En démontant l'osmomètre, j'ai pu remarquer que la membrane offre un aspect différent suivant la concentration de la solution et analogue à celui qu'elle présente avec les solutions de K^2CO^3 : opaline et gonflée avec les solutions étendues, elle est translucide et reste mince avec les solutions concentrées.

Q = Concentration initiale ou $85,5 \times$	85,5 1	170,9 2	341,8 4	512,8 6
t = température.	12°5	12,5	12,4	12,4
d = durée de l'osmose.	1 ^h 30 ^m	1 0	55	1 0
w = débit apparent. . . .	+ 0,224	0,594	1,203	1,685
π = NaCl diosmosé . . .	0,150	0,284	0,469	0,533
x = terme de correction	0,048	0,103	0,183	0,249
ω = débit réel	+ 0,272	0,697	1,386	1,934
Ω = — par dm ²	+ 1,387	3,556	7,071	9,867
i = eau % membrane.	242	223	202	170
s = eau à saturation . .	501	573	514	637
c = NaCl % solution. .	39,3	66,7	116,2	188,0
γ = NaCl % membrane	99,1	150,4	241,0	333,3

¹ Ludwig, *Pogg. Ann.*, t. LXXVIII, p. 307, 1849.

L'osmose se produit encore de l'eau vers la solution. Le débit apparent et le débit réel croissent d'abord plus vite, puis moins vite que la concentration; mais l'écart est assez faible aussi bien dans un sens que dans l'autre (voir Graphique 1).

Je ne puis guère retenir des expériences de Graham¹ sur les solutions de NaCl que le tableau VII, dont j'ai amené par le calcul les résultats moyens à exprimer, comme les miens, le débit apparent en cmcubes à l'heure et par dm².

$Q = 85,5 \times$	$\frac{1}{-}$	$\frac{2}{-}$	$\frac{4}{-}$
W (Graham). =	0,96	1,60	3,32
W (Flusin) . . =	1,14	3,03	6,13

Les débits osmotiques correspondant à la première solution sont assez concordants, mais ils diffèrent notablement pour les deux dernières.

De même, les poids, en grammes, de sel diosmosé en 1 heure et par dm² de membrane, assez voisins pour les deux premières concentrations, le sont moins pour la dernière; la variation du rapport $\frac{\pi}{Q}$ me laisse croire que le nombre 2,900, résultant des observations de Graham, est entaché d'erreur.

	$Q = 85,5 \times$	$\frac{1}{-}$	$\frac{2}{-}$	$\frac{4}{-}$
Graham. {	π par dm ² =	0,673	1,275	2,900
	$\frac{\pi}{Q}$ par dm ² = $10^{-3} \times$	788	746	847
Flusin . . {	π par dm ² =	0,765	1,448	2,392
	$\frac{\pi}{Q}$ par dm ² = $10^{-3} \times$	894	847	700

Des nombres, relatifs aux coefficients d'imbibition, que j'ai obtenus, il résulte que la membrane n'absorbe, pendant l'osmose et

¹ Graham, *Ann. Chim.*, t. XLV, p. 47.

pour toutes les concentrations, qu'une quantité d'eau inférieure à celle dont elle peut se saturer dans l'eau pure, soit par séjour immédiat (384), soit après action des solutions de NaCl (moyenne : 556).

III. — Solutions d'acide acétique.

Le titrage acidimétrique par l'eau de baryte en présence de la phénolphthaleïne s'est montré, comme avec le papier parchemin, tout à fait approprié au but que je poursuivais. Il faut cependant, pour le dosage de l'acide acétique dans les eaux de lavage de la membrane, tenir compte de l'action qu'exerce sur l'eau de baryte la petite quantité de matières albuminoïdes que l'eau a dissoutes; j'ai déterminé, par des expériences préliminaires, la valeur moyenne de la correction à effectuer. Cette correction n'est qu'approximative, car la teneur des eaux de lavage en matières organiques et peut-être la nature de celles-ci dépendent de la concentration en acide acétique de la solution imbibante. Il se forme, en effet, lors des titrages, à l'approche du point de saturation, de légers précipités floconneux, de nature organique, que j'ai recueillis, lavés et pesés après dessiccation à 110°.

Acide acétique.	Poids du précipité.
—	—
Q = 176	0 ^{gr} 0048
352	0, 0178
703	0, 0180
1055	0, 0084
1407	0, 0020
1758	0, 0008

On voit que la membrane abandonne à l'eau un poids variable de substances et que ce poids est maximum après séjour dans une solution d'acide acétique de concentration 703.

Imbibition. — Durée d'immersion : 15 minutes. Température moyenne : 16°.

Q = Concentration initiale ou 87,9 X	176 2	352 4	703 8	1055 12	1407 16	1758 20
I = eau % membrane.	283	225	181	137	76	0
S = eau à saturation	259	229	224	209	238	205
C = C ² H ⁴ O ² % solution . . .	202	392	740	1060	1368	1758
Γ = C ² H ⁴ O ² % membrane.	637	1110	2197	3378	4102	4455

Le coefficient d'imbibition I est supérieur, pour les solutions contenant moins de 1 molécule de C²H⁴O², au coefficient relatif à l'eau pure (151); en outre, la membrane, après l'action de C²H⁴O², ne peut plus absorber à saturation qu'un poids d'eau manifestement inférieur à celui qu'elle retient (384) lorsqu'elle n'a pas subi le contact de l'acide.

La solution absorbée par la membrane est *plus concentrée* que la solution imbibante; nous pouvons rapprocher ce fait de l'existence, que nous avons signalée lors de l'étude de l'imbibition par les liquides purs, d'une combinaison assez stable que l'acide acétique forme avec les substances organiques de la vessie.

Osmose. — Au cours de ces déterminations, j'ai observé à plusieurs reprises, après que l'appareil a été placé dans le bain d'eau courante, l'existence d'une faible osmose négative, de courte durée (10 à 15 minutes) qui précède l'établissement de l'osmose positive régulière. Elle peut être attribuée à l'abaissement de température de la solution; elle ne se produit pourtant pas avec la membrane de papier parchemin.

Q = Concentration initiale ou 87,9 X	176 2	352 4	703 8	1055 12	1407 16	1758 20
t = température.	11,9	11,9	12,2	12,2	12,3	12,0
d = durée de l'osmose. . .	0 ^h 55 ^m	1 0	1 0	1 0	1 10	1 15
w = débit apparent	— 0,073	+ 0,032	+ 0,552	+ 0,527	— 0,345	+ 0,128
π = C ² H ⁴ O ² diosmosé. . . .	0,118	0,224	0,420	0,561	0,778	0,897
x = terme de correction. .	+ 0,097	+ 0,185	+ 0,389	+ 0,547	+ 0,804	+ 1,244
ω = débit réel	+ 0,024	+ 0,217	+ 0,941	+ 1,071	+ 1,149	+ 1,372
Ω = — par dm ²	+ 0,122	+ 1,107	+ 4,801	+ 5,479	+ 5,862	+ 7,000
i = eau % membrane. . . .	107,4	958	839	827	818	531
s = eau à saturation.	1124	1051	981	997	948	739
c = C ² H ⁴ O ² % solution. .	83,3	153,3	283,3	401,7	503,3	690
γ = C ² H ⁴ O ² % membrane.	940	1602	2788	4008	5593	5748

On voit (Graphique II) que le débit osmotique apparent, d'abord négatif avec les solutions diluées, s'annule pour une concentration $Q = 300$ et prend ensuite des valeurs positives croissantes, jusqu'à une teneur en $C^2H^4O^2$ de 1 molécule %, à partir de laquelle il décroît rapidement. Le débit réel ω , corrigé de l'influence de la diosmose, se comporte tout autrement : il semble être négatif avec les solutions contenant de 30 à 60 millimolécules et s'annuler pour une concentration d'environ 90 millimolécules, après laquelle il devient positif et ne cesse de croître avec la concentration. Nous avons ici un exemple d'un *maximum apparent* dans le débit osmotique, résultant de la coexistence d'une diosmose presque proportionnelle à la concentration et d'une osmose paresseuse.

Sous l'action prolongée de l'acide acétique, la membrane accuse vis-à-vis de l'eau un pouvoir d'imbibition extraordinairement élevé, surtout pour les solutions diluées.

IV. — Solutions d'acide tartrique.

Dutrochet¹ a montré que les solutions d'acides et, en particulier, celles d'acide tartrique, séparées de l'eau pure par une membrane animale, donnent naissance, en solutions étendues, à une osmose apparente négative : le courant principal semble dirigé de la solution vers l'eau. A mesure que la solution d'acide tartrique est plus concentrée, la valeur absolue du débit osmotique diminue, elle devient nulle pour une teneur déterminée en acide tartrique, dépendant de la température ; puis, la concentration continuant à croître, le sens du courant principal s'inverse et l'osmose apparente se produit de l'eau vers la solution. C'est ce que nous venons d'observer, à un faible degré, avec les solutions d'acide acétique.

Dans ses patientes recherches sur l'osmose, Graham² a confirmé le fait, mais sans en donner d'interprétation satisfaisante ; Dutrochet le déclarait inexplicable dans l'état actuel de nos connaissances. Si Doumer s'était entouré d'un matériel d'observation plus précis, il

¹ Dutrochet, *Ann. de Chimie* [2], t. LX, p. 337, 1835.

² Graham, Dutrochet, Doumer, *loc. cit.*

aurait été vraisemblablement amené aux conclusions mêmes que nous formulerons plus tard.

Quoi qu'il en soit, en raison des caractères opposés que la concentration imprime ici aux phénomènes osmotiques, je n'ai pas cru inutile de vérifier, avant de procéder aux déterminations définitives, si les méthodes que j'employais n'avaient à subir, en aucun point, de modification.

Je me suis encore servi, pour les dosages d'acide tartrique, de la méthode acidimétrique par l'eau de baryte en présence de la phénol-phtaléine, telle que je viens de l'appliquer aux dosages d'acide acétique. Tout ce que j'ai dit alors, au sujet de la correction nécessitée par la présence de substances albuminoïdes dans les eaux de lavage de la membrane, s'applique au cas de l'acide tartrique, bien que la valeur même de la correction soit différente.

Je me suis assuré, par deux expériences comparatives, que les propriétés absorbantes de la membrane ne subissent plus, de la part de l'acide tartrique, d'altération ultérieure, au cours du traitement auquel la vessie est soumise après l'imbibition ou après l'osmose. En effet, pendant la dessiccation et pendant le lavage, la membrane est imprégnée d'une solution dont la concentration va sans cesse en augmentant dans le premier cas et en diminuant dans le second : si l'action des solutions diluées n'est pas la même que celle des solutions concentrées, il peut arriver que les modifications premières, apportées par la solution en étude aux propriétés de la membrane et dont je veux déterminer la nature et l'intensité, soient complètement altérées.

Deux morceaux d'une même vessie, A et B, ont été plongés pendant 15 minutes dans une solution à 16,7 millimolécules de $C^4H^6O^6$, au sortir de laquelle ils ont été essuyés et pesés : l'un, A, a été débarrassé de suite, par lavages à l'eau, de l'acide tartrique qui l'imbibait, tandis que l'autre, B, n'a été soumis à ce traitement qu'après dessiccation dans le vide sulfurique. J'ai obtenu les résultats suivants :

	A	B
I = eau % membrane	309,7	328,4
S = eau à saturation	178,1	177,5
C = $C^4H^6O^6$ % solution . . .	33,7	34,7
Γ = $C^4H^6O^6$ % membrane .	107,7	117,5

Les nombres sur lesquels la différence de traitement pouvait surtout influer sont ceux qui expriment (S) l'eau absorbée à saturation après l'action de $C^4H^6O^6$: ce sont précisément les plus concordants. J'ai donc continué à employer, pour la détermination des coefficients d'imbibition, la méthode appliquée à B et que je crois être la plus précise.

Imbibition. — Par immersion dans les solutions d'acide tartrique, les morceaux de vessie augmentent d'épaisseur et prennent, avec les solutions diluées, un aspect opalescent qui devient translucide sous l'action des solutions concentrées; celles-ci produisent d'ailleurs un moindre gonflement de la membrane. Les expériences d'imbibition se rapportent à la durée d'immersion et à la température habituelles.

Q = Concentration initiale	16,7	33,3	66,7	100,0	133,3
ou $33,3 \times$	0,5	1	2	3	4
I = eau % membrane...	319	390	387	371	366
S = eau à saturation...	178	216	252	230	249
C = $C^4H^6O^6$ % solution.	34,0	53,3	87,3	123,3	156,7
Γ = $C^4H^6O^6$ % membrane	112,3	216,7	364,7	511,3	661,3

Nous observons ici une accentuation des résultats obtenus avec l'acide acétique et, par suite, une inversion totale des conclusions générales que nous aurions pu antérieurement formuler sur l'absorption des solutions. Le coefficient d'imbibition I est, pour toutes les concentrations étudiées, beaucoup *plus élevé* que le coefficient relatif à l'eau pure (151); la concentration de la solution absorbée par la membrane est nettement *supérieure* à celle de la solution imbibante. Enfin l'acide tartrique a eu pour effet de *diminuer* d'un tiers la capacité *maximum* d'absorption de la vessie pour l'eau (moyenne 237 au lieu de 384).

Osmose. — Dans toutes les expériences d'osmose avec la vessie de porc, j'ai toujours tourné la face externe de la membrane vers le liquide qui passe le plus vite, vers l'eau par conséquent quand il s'agit de l'osmose des solutions aqueuses. Les différences expérimentales auxquelles on est exposé, selon que la face externe de la vessie

est placée dans un sens ou dans l'autre, rendaient cette règle nécessaire. Mais sa stricte application aurait été quelque peu gênante dans le cas de l'acide tartrique, la solution et l'eau pure donnant toutes deux, suivant la concentration, naissance au courant principal. J'ai donc adopté le sens qui conservait au mieux les éléments de comparaison et j'ai, dans toutes ces expériences, placé la face externe de la vessie vers l'eau pure.

J'ai cependant vérifié que le fait important de l'osmose négative coexistait pour les deux positions possibles de la membrane, ainsi qu'il résulte des déterminations suivantes effectuées sur une volution de $C^4H^6O^6$ ($Q = 16,7$).

Face externe de la vessie :	vers eau.	vers solution.
$t =$ température.....	14°6	14,2
$d =$ durée de l'osmose.....	2 ^h 15 ^m	2 30
$w =$ débit apparent.....	— 0,146	— 0,048
$\pi = C^4H^6O^6$ diosmosé.....	0,060	0,062
$i =$ eau % membrane.....	353	323
$s =$ eau à saturation.....	193	168
$c = C^4H^6O^6$ % solution....	24,0	25,3
$\gamma = C^4H^6O^6$ % membrane..	87,3	84,0

On voit que le sens de l'osmose reste le même et que son intensité seule varie. La valeur de la diosmose n'est pas affectée, mais l'état de la membrane semble subir quelques changements.

J'ai résumé dans le tableau ci-dessous les résultats moyens que m'ont fournis les expériences définitives. J'ai remarqué qu'avec les solutions de concentrations 66,7 et 133,3, l'osmose négative est quelquefois précédée d'une courte et faible osmose positive, sans que d'ailleurs l'ordre dans lequel sont remplis les vases de l'osmomètre semble influencer sur l'existence du phénomène.

Q = Concentr. init.	16,7	33,3	66,7	133,3	200,0	266,7	333,3
ou 33,3 ×	0,5	1	2	4	6	8	10
	—	—	—	—	—	—	—
t = température	13°9	14,2	14,1	13,8	13,7	13,8	13,7
d = durée de l'osmose . .	2 ^h 40 ^m	2 15	2 40	1 50	1 0	1 5	1 5
w = débit apparent	-0,158	-0,222	-0,208	-0,016	+0,179	+0,500	+0,692
π = C ⁴ H ⁶ O ⁸ diosmosé . .	0,048	0,095	0,214	0,370	0,548	0,686	0,695
x = correction	+0,016	+0,050	+0,125	+0,209	+0,341	+0,411	+0,400
ω = débit réel	-0,142	-0,172	-0,083	+0,193	+0,520	+0,911	+1,092
Ω = — par dm ² . .	-0,724	-0,877	-0,423	+0,984	+2,653	+4,647	+5,571
i = eau % membrane . .	634	670	547	463	376	329	310
s = eau à saturation . . .	394	429	381	340	266	237	255
c = C ⁴ H ⁶ O ⁸ % solution .	16,7	25,3	44,7	77,3	106,0	131,3	151,3
γ = C ⁴ H ⁶ O ⁸ % membr. .	106,7	172,7	254,0	383,3	436,7	484,7	536,0

Ainsi, en allant dans le sens des concentrations croissantes, le débit osmotique apparent est d'abord négatif (Graphique II); il augmente pendant quelque temps en valeur absolue, passe par un maximum et s'annule pour une concentration égale à 140 millimolécules; il devient alors positif et croît constamment avec la concentration.

La teneur, en grammes d'acide tartrique, de la solution qui correspond à une osmose apparente nulle, soit 21^{gr}0 % à 13°8, est presque exactement celle observée par Dutrochet : 19^{gr}1 % à 15°, surtout si l'on tient compte de l'écart de température, dont l'élimination ramène le nombre que j'ai obtenu à une concentration de 19^{gr}7 % à 15°.

Le débit osmotique réel conserve l'allure générale du débit apparent : la correction a pour effet, en diminuant l'importance de l'osmose négative et en augmentant celle de l'osmose positive, de déplacer le point neutre où la courbe vient couper l'axe des concentrations.

L'osmose négative n'est donc pas seulement ici une apparence due à une diosmose prépondérante du corps dissous : elle résulte du passage nécessaire de l'eau de la solution vers l'eau pure.

Les nombres relatifs à l'état de la membrane après l'osmose confirment les remarques auxquelles nous ont conduit les expériences d'imbibition et sur lesquelles nous aurons à revenir.

V. — Solutions d'alcool éthylique.

J'ai préparé avec de l'alcool éthylique chimiquement pur une série de solutions de concentrations croissantes, allant de l'eau pure à l'alcool absolu. J'ai déterminé très exactement les densités de ces solutions, pour calculer ainsi leur concentration Q que j'ai exprimée en millimolécules d'alcool pour 100 cmcubes de solution ; j'indiquerai par surcroît le titre alcoolique, en degrés centésimaux, auquel correspondent ces concentrations.

Le dosage de l'alcool diosmosé ou absorbé par la membrane m'a offert d'assez sérieuses difficultés, en raison de la quantité parfois très faible ($\frac{1}{4000}$) du produit, à doser dans un liquide qui avait enlevé un peu de matières solubles à la substance même de la membrane. J'ai employé quelquefois la détermination des densités après distillation, mais j'ai eu surtout recours à la cryoscopie de précision, dont Raoult a établi la technique dans les dernières années de sa vie : cette méthode constitue, pour l'alcool en particulier, un procédé de dosage, précieux par sa sensibilité et sa souplesse.

Imbibition. — J'ai d'abord étudié l'imbibition de la vessie par les solutions d'alcool, en faisant varier le temps d'immersion ; je me suis borné ici à déterminer les poids, en grammes, de solution alcoolique absorbée par 100 gr. de membrane.

Degré alcoolique	25°0	50°6	75°6	100°
$Q =$ Concentration initiale	432	873	1305	1727
—	—	—	—	—
Immersion de 5 minutes.	56,6	40,9	23,6	2,4
— 15 — .	63,5	53,8	41,7	2,5
— 30 — .	74,0	61,1	43,1	2,3

Ainsi la vessie absorbe un poids de solution alcoolique bien inférieur au coefficient relatif à l'eau pure et d'autant plus petit que la solution est plus concentrée ; ceci est vrai *a fortiori* du volume d'eau de la solution absorbée, c'est-à-dire du coefficient d'imbibition I . On voit d'autre part que l'augmentation, en fonction du temps, du poids

de solution retenue par la membrane est d'autant plus faible que la concentration est plus grande.

J'ai, en outre, déterminé les facteurs habituels d'imbibition, pour une immersion de 15 minutes.

Degré alcoolique	25°0	50°6	75°6	100°
Q = Concentration initiale	432	873	1305	1727
I = eau % membrane	54	35	19	0
S = eau à saturation	246	230	245	258
C = C ² H ⁶ O % ^{cmc} solution . .	337	728	1054	1727
Γ = C ² H ⁶ O % membrane .	217	413	500	54

Le coefficient d'imbibition I s'abaisse dès l'abord à des valeurs minimales, bien inférieures au coefficient relatif à l'eau pure (151) et rapidement décroissantes; la concentration de la solution alcoolique absorbée reste bien en dessous de celle de la solution imbibante; enfin la vessie perd, sous l'influence de l'alcool, une bonne part de sa capacité maximum d'absorption vis-à-vis de l'eau (moyenne 245 au lieu de 384). L'alcool exerce en somme, sur l'affinité réciproque de l'eau et de la membrane, une action affaiblissante très marquée, dont l'effet subsiste après l'élimination de l'alcool.

Osmose de l'eau vers les solutions d'alcool éthylique.

— C'est par la détermination du débit d'écoulement osmotique de l'eau pure vers des solutions d'alcool éthylique, de concentration croissant jusqu'à l'alcool absolu, que j'ai abordé l'étude de l'osmose des solutions; ce cas, que je croyais simple, comporte l'existence d'un maximum de débit, qui fut alors pour moi un sujet d'étonnement et aussi de défiance à l'égard de mes déterminations. Je recommençai donc une série de vérifications qui me conduisit à des résultats semblables, ainsi que le montrent les nombres ci-dessous qui se rapportent à une épaisseur moyenne de membrane de 0^{mm}20.

Degré alcoolique	12°3	25°0	50°6	62°5	75°6	88°2	100°
Q = Concentration initiale	212	432	873	1080	1305	1523	1727
I. { t = température . . .	11°7	12,0	11,8	11,7	11,7	11,8	11,9
{ d = durée	3 ^h 40 ^m	1 40	1 30	2 15	1 35	1 35	1 30
{ W = débit apparent.	+ 2 ^{cmc} 118	4,018	6,787	7,206	7,195	6,733	4,507
II. { t = température . . .	11°9	12,0	12,0	11,9	12,0	11,9	11,9
{ d = durée	0 ^h 40 ^m	1 5	40	50	2 0	45	45
{ W = débit apparent.	+ 2 ^{cmc} 606	4,235	6,027	6,353	6,407	6,190	5,375

On voit que le transport de l'eau vers l'alcool éthylique est maximum, lorsque la solution vers laquelle on fait osmoser l'eau renferme environ 70 cmcubes d'alcool ou 1200 millimolécules pour 100 cmcubes de solution.

Mais je ne mesurais encore à cette époque que le débit osmotique apparent et je crus trouver une facile explication des faits observés, en admettant que le volume d'alcool diosmosé augmente avec la concentration plus vite que le volume d'eau introduit par osmose. J'étais encouragé dans cette opinion par cette remarque que le maximum d'osmose est corrélatif d'un changement notable dans l'aspect que présente la membrane, lors du démontage de l'osmomètre : laiteuse et molle avec les solutions étendues d'alcool, elle devient, en effet, translucide et acquiert une flexibilité comparable à celle de la corne, lorsque la concentration de l'alcool est voisine de 1 molécule %. Il est manifeste que l'eau ne pénètre plus alors que difficilement le diaphragme, qui semble tout imprégné d'alcool.

Je fis donc, quelque temps après, une nouvelle série d'expériences, dans laquelle je déterminai la quantité d'alcool diosmosé. Dans cette série, la face externe de la vessie a été, comme de coutume, tournée vers l'eau; d'autre part, l'épaisseur de la membrane est voisine de l'épaisseur moyenne (0^{mm}17) adoptée pour toutes les expériences.

Je n'ai pas osé entreprendre la détermination de la concentration de la solution alcoolique absorbée par la vessie, le poids de l'alcool cédé par la membrane aux eaux de lavage étant environ de $\frac{1}{10.000}$.

Degré alcoolique	12°3	25°0	50°6	75°6	88°2	100°
Q = Concentration initiale	212	432	873	1305	1523	1727
—	—	—	—	—	—	—
t = température	14°0	13,8	13,8	13,9	13,9	14,1
d = durée de l'osmose	0 ^h 50 ^m	55	60	55	50	50
W = débit apparent par dm ² .	+ 3 ^{cmc} 964	7,276	9,665	9,937	9,068	7,439
II = C ² H ⁶ O diosmosé par dm ²	0 ^{gr} 382	0,674	1,010	1,256	1,306	1,356
x = terme de correction	+ 0 ^{cmc} 430	0,740	1,519	2,304	2,694	3,572
Ω = débit réel par dm ²	+ 4 ^{cmc} 394	8,016	11,184	12,241	11,762	11,011

On voit que le maximum de débit existe pour Ω aussi bien que pour W; il est donc bien réel et ne saurait s'expliquer par une augmentation anormale de la valeur de la diosmose. Celle-ci est, au contraire,

extrêmement faible et, loin d'être proportionnelle à la concentration, devient presque constante à partir d'une teneur de 1300 millimolécules, qui correspond aussi d'ailleurs au maximum de débit. Nous verrons plus tard comment je crois pouvoir rendre compte de ces faits.

Dans ses expériences sur l'osmose à travers les membranes animales, Graham a déjà montré que, jusqu'à 432 millimolécules d'alcool pour 100 cmcubes, concentration qu'il n'a point dépassée, l'osmose et la diosmose croissent moins vite que la concentration. Quantitativement, nos résultats sont fort différents : il est vrai que l'inconstance ou l'imprécision des conditions expérimentales dans lesquelles se plaçait Graham rendent quelque peu hasardeuse une comparaison de ces résultats, au moins en valeur absolue.

C'est ainsi que j'obtiens pour le débit osmotique apparent par dm^2 des nombres moyens beaucoup plus élevés que les siens :

Q =	216	432
W (Graham) . . .	1,66	2,38
W (Flusin)	2,89	5,18

En revanche, pour une concentration égale à 216, Graham accuse une diosmose de $0^{\text{sr}}680$ d'alcool par heure et par dm^2 , alors que je ne trouve que $0^{\text{sr}}382$; l'écart disparaît pour une solution à 108 millimolécules, où une moyenne de trois nombres conduit Graham à la valeur $0^{\text{sr}}230$, nombre voisin de $0^{\text{sr}}220$ que j'obtiens par interpolation. La diosmose augmentant, de l'aveu même de Graham, plus lentement que la concentration, les valeurs 0,680 et 0,230 sont incompatibles : la seconde, moyenne de trois déterminations, mérite plus de confiance que la première, résultat d'une seule expérience.

En valeur relative, la comparaison est plus encourageante : Graham a déterminé par de nombreuses expériences, dont il ne donne pas le détail, le rapport moyen entre les quantités d'alcool diosmosées de solu-

tions à 108 et à 432 millimolécules. Il a trouvé ainsi $\frac{\pi_{408.4}}{\pi_{408.1}} = 3,02$.

Or, d'après mes nombres, le rapport $\frac{\pi_{408.8}}{\pi_{408.2}}$ est égal à 2,64 ; ces deux valeurs seront jugées concordantes, si l'on remarque que la diosmose croît de moins en moins vite avec la concentration : c'est ainsi que le rapport $\frac{\pi_{408.12}}{\pi_{408.3}}$ n'est plus que 2,38.

Osmose des solutions d'alcool éthylique vers l'alcool absolu. — L'aspect présenté par la courbe d'osmose de l'eau vers les solutions d'alcool m'a incité à chercher le prolongement de cette courbe dans la détermination du débit osmotique des solutions d'alcool vers l'alcool pur. En mettant dans un des compartiments de l'osmomètre de l'alcool absolu et dans l'autre des solutions d'alcool éthylique, allant de l'eau à l'alcool absolu, j'allais avoir, pour le débit osmotique, une série de valeurs décroissantes dont la courbe devait se raccorder, avec ou sans point d'inflexion, à la précédente.

Je n'ai déterminé que le débit apparent, sans aborder le dosage, fort délicat ici, de l'alcool diosmosé.

Degré alcoolique	0°	12°3	25°0	50°6	75°6	88°2
Q = Concentration initiale	0	212	432	873	1305	1523
t = température	14°1	13,8	13,8	14,0	14,0	13,9
d = durée de l'osmose . . .	0 ^h 40 ^m	35	50	45	1 35	1 50
W = débit apparent par dm ² .	+ 7.656	3,584	2,281	1,303	0,652	0.272

On voit que le débit osmotique décroît au début très rapidement, mais en diminuant jusqu'à la fin plus lentement que la teneur en eau de la solution d'alcool. Les deux courbes (Graphique III) se raccordent d'une façon satisfaisante, sans qu'il y ait de point d'inflexion. Elles représentent ainsi la variation du débit osmotique (apparent) pour un système homogène : Eau-Eau, se transformant d'une façon continue en un autre système homogène : Alcool-Alcool, en passant par le système d'hétérogénéité maximum : Eau-Alcool.

Osmose de l'alcool méthylique vers l'alcool éthylique.

— J'ai déterminé une courbe analogue, en remplaçant l'eau par l'alcool méthylique absolu; on se souvient, en effet, que l'alcool méthylique passe à travers la vessie vers l'alcool éthylique et que son débit est encore le tiers de celui de l'eau.

J'ai donc préparé des solutions d'alcool éthylique absolu dans l'alcool méthylique absolu, de concentrations croissantes en alcool éthylique; *la teneur de ces mélanges est exprimée en volumes d'alcool éthylique dans 100 volumes de solution.* Dans une première série d'expériences, j'ai mesuré le débit osmotique apparent de l'alcool méthylique pur vers les mélanges d'alcools méthylique et éthylique;

dans une seconde série, celui des mélanges d'alcools méthylique et éthylique vers l'alcool éthylique pur. Les valeurs de cette série sont raccordées à celles de la première par une détermination commune.

1^{re} SÉRIE = Vase 1 : CH^4O — Vase 2 : mélanges de $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$ et de CH^4O .

Degré alcoolique en $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$	25	50	75	100
	—	—	—	—
t = température.....	12°8	13,1	13,0	12,8
d = durée de l'osmose.....	2 ^h 15 ^m	1	50	50
W = débit apparent par dm^2 .	+ 0,65	1,14	1,63	1,96

Le débit osmotique croît d'une façon continue avec la concentration et un peu moins vite qu'elle : *il n'y a pas, comme avec l'eau, de maximum de débit.*

2^e SÉRIE = Vase 1 : mélanges de $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$ et de CH^4O — Vase 2 : $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$

Degré alcoolique en $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$	0	25	50	75
	—	—	—	—
t = température.....	12°8	12,7	12,8	12,8
d = durée de l'osmose.....	2 ^h 15 ^m	1 0	45	1 10
W = débit apparent par dm^2 ..	+ 1,96	1,30	0,76	0,33

Le débit osmotique diminue un peu plus lentement que ne croît la concentration en alcool éthylique.

Les deux courbes (Graphique III) sont sensiblement symétriques par rapport aux droites joignant les débits 0 au débit 1,96. En effet, déterminons d'une part les ordonnées qui représenteraient, sur ces droites et pour les trois concentrations intermédiaires entre 0 et 100, une osmose proportionnelle à la concentration ; nous trouvons

0 0,490 0,980 1,470 1,96

Calculons d'autre part la moyenne des valeurs de W qui correspondent, pour chaque courbe, à une même différence de teneur en alcool éthylique entre les deux liquides de l'osmomètre :

	0	0,65	1,14	1,63	1,96
	0	0,33	0,76	1,30	1,96
Moyenne =	0	0,490	0,950	1,475	1,96

Nous pouvons dire que les deux séries coïncident presque exactement : l'écart de 0,95 à 0,98 tient à la valeur expérimentale trop faible du débit 1,14.

VI. — Comparaison et discussion des résultats.

Variation du coefficient d'imbibition. — Nous avons reconnu, dans l'imbibition du papier parchemin par les solutions, que la quantité maximum d'eau que peut absorber le parchemin après élimination du corps dissous est sensiblement constante, quel que soit le corps dissous, et voisine de celle qu'il absorbe lorsqu'on plonge une membrane neuve dans l'eau pure. Avec la vessie de porc, il n'en est pas ainsi : la quantité d'eau qu'absorbe à saturation la vessie, *après action de la solution*, est très différente selon le corps dissous et peut être soit supérieure, soit inférieure à celle qu'absorbe à refus une membrane *neuve* immergée dans l'eau pure.

Aussi est-il nécessaire, dans le calcul de la diminution du pouvoir d'imbibition, ΔI ou Δi , telle que nous l'avons définie pour le parchemin, de faire intervenir, non pas la valeur constante 384 représentant l'eau à saturation relative à l'eau pure, sans action préalable de la solution, mais bien la valeur moyenne résultant, pour chaque nature de solutions, des expériences soit d'imbibition (ΔI), soit d'osmose (Δi).

Ces valeurs moyennes, tirées des résultats expérimentaux que nous venons d'exposer, sont les suivantes :

		Imbibition.	Osmose.
		S	s
		—	—
Solutions de	K^2CO^3	1024	793
—	NaCl	442	556
—	C^2H^6O	245	
—	$C^2H^4O^2$	227	977
—	$C^4H^6O^6$	237	329

En résumé, pour calculer les diminutions du pouvoir d'imbibition qui figurent ci-après, j'ai pris : dans les expériences d'imbibition, la différence ΔI entre la quantité S du tableau précédent et le coefficient d'imbibition I , caractéristique de la concentration ; dans les expériences d'osmose, la différence Δi entre les quantités analogues s et i .

K^2CO^3 .	$\left\{ \begin{array}{l} Q = 36,2 \times \frac{1}{2} \end{array} \right.$	$\frac{4}{6}$	$\frac{8}{10}$			
	$\Delta I =$	$\frac{+776}{838}$	$\frac{921}{973}$	$\frac{992}{992}$	$\frac{1000}{1000}$	
	$\Delta i =$	$\frac{+174}{274}$	$\frac{389}{525}$	$\frac{567}{567}$	$\frac{613}{613}$	
$NaCl$.	$\left\{ \begin{array}{l} Q = 85,5 \times \frac{1}{2} \end{array} \right.$	$\frac{2}{4}$	$\frac{6}{10}$			
	$\Delta I =$	$\frac{+268}{284}$	$\frac{320}{320}$	$\frac{357}{357}$		
	$\Delta i =$	$\frac{+314}{333}$	$\frac{354}{354}$	$\frac{386}{386}$		
C^2H^6O .	$\left\{ \begin{array}{l} Q = 108 \times \frac{4}{8} \end{array} \right.$	$\frac{12}{16}$	$\frac{20}{24}$			
	$\Delta I =$	$\frac{+191}{210}$	$\frac{226}{226}$	$\frac{245}{245}$		
$C^2H^4O^2$	$\left\{ \begin{array}{l} Q = 87,9 \times \frac{2}{4} \end{array} \right.$	$\frac{8}{12}$	$\frac{16}{20}$	$\frac{24}{28}$	$\frac{32}{36}$	$\frac{40}{44}$
	$\Delta I =$	$\frac{-56}{+2}$	$\frac{+46}{+90}$	$\frac{+151}{+151}$	$\frac{+227}{+227}$	
	$\Delta i =$	$\frac{-97}{+19}$	$\frac{+138}{+150}$	$\frac{+159}{+159}$	$\frac{+446}{+446}$	
$C^4H^6O^6$	$\left\{ \begin{array}{l} Q = 33,3 \times \frac{0,5}{1} \end{array} \right.$	$\frac{2}{4}$	$\frac{6}{8}$	$\frac{10}{12}$	$\frac{14}{16}$	$\frac{18}{20}$
	$\Delta I =$	$\frac{-82}{-153}$	$\frac{-150}{-150}$	$\frac{-129}{-129}$	$\frac{-47}{-47}$	$\frac{0}{0}$
	$\Delta i =$	$\frac{-305}{-341}$	$\frac{-218}{-218}$	$\frac{-134}{-134}$	$\frac{-47}{-47}$	$\frac{0}{0}$

Ainsi, avec les membranes animales, la diminution du coefficient d'imbibition est le plus souvent positive et quelquefois négative. L'accroissement de concentration fait tendre cette quantité vers des valeurs positives plus élevées ou vers de moindres valeurs négatives qui, s'annulant pour une concentration déterminée, deviennent ensuite positives ; nous remarquerons en outre que, avec $C^4H^6O^6$, ΔI et Δi présentent pour la solution à 33,3 millimol. un maximum négatif qui coïncide avec le maximum négatif de débit osmotique.

Nous voyons en somme que la diminution du coefficient d'imbibition affecte des valeurs fort diverses, suivant la nature et la concentration du corps dissous, dont l'action sur la membrane se traduit d'une façon beaucoup plus marquée qu'avec le papier parchemin.

Sous l'influence des solutions de carbonate de potasse, ΔI prend des valeurs positives extrêmement élevées. La membrane absorbe, par séjour dans la solution, beaucoup plus d'eau que par séjour dans l'eau pure; de même, une fois K^2CO^3 éliminé, elle absorbe à saturation une quantité d'eau plus grande que si elle n'avait pas subi l'action du sel. Tout se passe comme si la capacité d'imbibition de la vessie pour l'eau était accrue d'une façon permanente, sous l'action du carbonate de potasse.

Par immersion dans les solutions de $C^4H^6O^6$ et, à un moindre degré, dans celles de $C^2H^4O^2$, la membrane absorbe encore plus d'eau que par séjour dans l'eau pure; mais, après élimination de l'acide, elle ne peut plus retenir, lorsque les solutions ne sont pas trop concentrées, qu'un volume d'eau inférieur à celui dont elle s'était primitivement emparée. *Il en résulte qu'un morceau de vessie, imbibé d'une solution d'acide tartrique et plongé dans l'eau pure, se déshydrate partiellement; la concentration de la solution influe sur l'intensité du phénomène qui n'existe plus pour une teneur suffisamment élevée en $C^4H^6O^6$.* Tout se passe comme si les acides, agissant dans des conditions convenables de concentration, augmentaient, par leur présence dans la membrane, le pouvoir normal d'imbibition de celle-ci pour l'eau, leur élimination étant au contraire suivie d'une diminution de cette capacité normale d'absorption.

Cette différenciation des propriétés absorbantes de la vessie témoigne de modifications plus ou moins stables, apportées à la constitution chimique de la membrane par le corps dissous. C'est là une conséquence que vient vérifier l'observation: nous avons montré déjà que l'acide acétique contracte avec la substance de la vessie une véritable combinaison, qui ne se dissocie que très lentement dans le vide, mais qui est décomposée par l'eau; il est probable que l'acide tartrique se comporte de la même façon. Ces combinaisons sont peut-être analogues à celles décrites par Johnson ¹, qui a isolé en particulier un produit dans lequel une molécule d'albumine est unie à une molécule d'acide acétique.

On sait au reste que les matières albuminoïdes se transforment, sous l'influence des alcalis et des acides, en produits d'hydratation,

¹ Johnson, *Chem. Soc. Journ.* [2], t. XII, p. 734.

plus ou moins avancés selon la concentration de la solution réagissante ; les alcalis donnent principalement naissance aux alcali-albumines et les acides aux acidalbumines qui, d'après certains auteurs, seraient très voisines des alcali-albumines. En admettant la présence de ces deux produits dans la membrane, après l'action respective du carbonate de potasse et de l'acide tartrique, on voit que le pouvoir d'imbibition les différencie nettement.

Variation de concentration de la solution absorbée. —

J'ai rassemblé ci-dessous, comme je l'ai fait pour le papier parchemin, les valeurs de $\Delta C = Q - C$ et de $\delta c = \frac{Q}{2} - c$, tirées des expériences effectuées sur la vessie de porc.

K^2CO^3 .	$Q = 36,2 \times$	$\frac{1}{}$	$\frac{2}{}$	$\frac{4}{}$	$\frac{6}{}$	$\frac{8}{}$	$\frac{10}{}$
	$\Delta C =$	+ 2,9	8,7	27,5	76,8	128,9	221,7
	$\delta c =$	+ 2,2	10,9	34,8	61,6	98,6	118,8
NaCl.	$Q = 85,5 \times$	$\frac{1}{}$	$\frac{2}{}$	$\frac{4}{}$	$\frac{6}{}$		
	$\Delta C =$	0,0	+ 6,8	11,9	23,9		
	$\delta c =$	+ 3,4	18,8	54,7	68,4		
C^2H^6O .	$Q = 108 \times$	$\frac{4}{}$	$\frac{8}{}$	$\frac{12}{}$			
	$\Delta C =$	+ 95	145	251			
	$\delta c =$						
$C^2H^4O^2$	$Q = 87,9 \times$	$\frac{2}{}$	$\frac{4}{}$	$\frac{8}{}$	$\frac{12}{}$	$\frac{16}{}$	$\frac{20}{}$
	$\Delta C =$	- 26	- 40	- 37	- 5	+ 39	
	$\delta c =$	+ 4,6	+ 22,5	+ 68,3	+ 125,8	+ 200,0	+ 189,1
$C^4H^6O^6$	$Q = 33,3 \times$	$\frac{1}{}$	$\frac{2}{}$	$\frac{4}{}$	$\frac{6}{}$	$\frac{8}{}$	$\frac{10}{}$
	$\Delta C =$	- 20,0	- 20,6	- 23,3			
	$\delta c =$	- 8,6	- 11,4	- 10,6	- 6,0	+ 2,0	+ 15,4

Nous retrouvons ici des résultats analogues à ceux du tableau précédent : avec les solutions de K^2CO^3 , ce sont des valeurs positives élevées qui, fléchissant avec les solutions de C^2H^6O et de NaCl, se transforment en valeurs négatives, caractéristiques des solutions

diluées de $C^2H^4O^2$ et de $C^4H^6O^6$. Nous observons donc, entre les variations du pouvoir d'imbibition et celles de la concentration de la solution absorbée, un parallélisme évident dans lequel il paraît difficile de ne pas voir une relation de causalité : la diminution du pouvoir d'imbibition dépendrait, en signe et en intensité, de la diminution de concentration de la solution absorbée par la membrane. A vrai dire, les résultats obtenus avec le papier parchemin ne confirment pas nettement cette manière de voir, mais il semble qu'il faille, ainsi que je l'ai dit, rapporter leur allure hésitante à l'inertie de cette membrane à l'égard des corps dissous.

Variation dans le poids de corps dissous absorbé. — Les quantités qui expriment le nombre de millimolécules de corps dissous absorbé par 100 gr. de membrane, qu'elles proviennent des expériences d'imbibition (Γ) ou de celles d'osmose (γ), ne peuvent manquer de traduire la diversité des influences qu'exercent sur la vessie les substances que nous avons étudiées.

K^2CO^3 .	$\left\{ \begin{array}{l} Q = 36,2 \times \\ \Gamma = \\ \gamma = \end{array} \right.$	$\frac{1}{85,5}$	$\frac{2}{121,7}$	$\frac{4}{124,6}$	$\frac{6}{74,6}$	$\frac{8}{52,9}$	$\frac{10}{34,8}$
		98,5	127,5	156,5	126,8	107,9	114,4
$NaCl$.	$\left\{ \begin{array}{l} Q = 85,5 \times \\ \Gamma = \\ \gamma = \end{array} \right.$	$\frac{1}{150,4}$	$\frac{2}{270,0}$	$\frac{4}{430,7}$	$\frac{6}{463,2}$		
		99,1	150,4	241,0	333,3		
C^2H^6O .	$\left\{ \begin{array}{l} Q = 108 \times \\ \Gamma = \end{array} \right.$	$\frac{4}{217}$	$\frac{8}{413}$	$\frac{12}{500}$	$\frac{16}{54}$		
$C^2H^4O^2$	$\left\{ \begin{array}{l} Q = 87,9 \times \\ \Gamma = \\ \gamma = \end{array} \right.$	$\frac{2}{637}$	$\frac{4}{1110}$	$\frac{8}{2197}$	$\frac{12}{3378}$	$\frac{16}{4102}$	$\frac{20}{1455}$
		940	1602	2788	4008	5593	5748
$C^4H^6O^6$	$\left\{ \begin{array}{l} Q = 33,3 \times \\ \Gamma = \\ \gamma = \end{array} \right.$	$\frac{1}{216,7}$	$\frac{2}{364,7}$	$\frac{4}{661,3}$	$\frac{6}{436,7}$	$\frac{8}{484,7}$	$\frac{10}{536,0}$
		172,7	254,0	383,3	436,7	484,7	536,0

L'accroissement de concentration produit toujours une augmentation plus ou moins rapide de γ ; il n'en va pas ainsi avec Γ , qui passe par un maximum pour une concentration suffisamment élevée. A ce point de vue, la vessie de porc et le papier parchemin se comportent de même.

Mais, par contre, la quantité de corps dissous absorbé par la membrane n'est plus une fraction à peu près constante de la concentration. Nous trouvons, suivant la nature des solutions, des valeurs fort différentes (comparer les valeurs Γ/Q et γ/Q dans le tableau page 138) qui montrent qu'à l'inverse du papier parchemin, les membranes animales ont pour les corps dissous des affinités variables et, pour certains d'entre eux, très énergiques.

Variation de l'osmose et de la diosmose avec la concentration. — La variation du débit osmotique avec la concentration n'est plus, pour les membranes animales, aussi simple que pour le papier parchemin. Les solutions de K^2CO^3 donnent naissance à une osmose qui tend rapidement vers une valeur constante; l'osmose de l'eau vers les solutions de C^2H^6O passe par un maximum de débit que la diosmose est impuissante à expliquer; enfin les solutions de $C^2H^4O^2$ et surtout celles de $C^4H^6O^6$ offrent le curieux exemple d'une osmose d'abord négative, se produisant de la solution vers l'eau, puis prenant des valeurs positives qui croissent au début plus vite que la concentration.

La diosmose conserve, au contraire, dans ses variations en fonction de la concentration, une allure plus régulière: le rapport $\frac{\pi}{Q}$ décroît toujours à mesure que la concentration augmente, plus ou moins vite, il est vrai, selon la nature du corps dissous.

On conçoit, d'après ce que nous venons de dire, qu'avec la vessie moins encore qu'avec le papier parchemin, il ne puisse être question d'équivalent endosmotique. Même pour les solutions de K^2CO^3 et de $NaCl$ qui constituent les cas les plus favorables, le rapport $\frac{\pi}{\omega}$ n'est pas constant.

K ² CO ³		NaCl	
Q	$\frac{\pi}{\omega}$	Q	$\frac{\pi}{\omega}$
36,2 × 1	0,050	85,5 × 1	0,551
2	0,062	2	0,407
4	0,098	4	0,338
6	0,091	6	0,276
8	0,071		
10	0,071		

L'osmose et la diosmose apparaissent donc comme des phénomènes simultanés, mais non connexes.

Les variations du débit osmotique avec la concentration sont assez nettement liées à la diminution du pouvoir d'imbibition, dont les variations intenses laissent maintenant apparaître un parallélisme que les faibles changements de la capacité d'absorption du papier parchemin ne nous ont pas permis de mettre en évidence. Voici, par exemple, les valeurs comparées de $\frac{\Omega}{Q}$ et de $\frac{\Delta i}{Q}$ pour les solutions de carbonate de potasse, d'acide acétique et d'acide tartrique.

K ² CO ³ ...	Q = 36,2 ×	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>4</u>	<u>6</u>	<u>8</u>	<u>10</u>	
	$\frac{\Omega}{Q} \times 10^4 =$	+2,18	1,48	1,00	0,77	0,63	0,54	
	$\frac{\Delta i}{Q} =$	+4,81	3,78	2,68	2,42	1,95	1,69	
C ² H ⁴ O ² .	Q = 87,9 ×	<u>2</u>	<u>4</u>	<u>8</u>	<u>12</u>	<u>16</u>		
	$\frac{\Omega}{Q} \times 10^3 =$	+0,69	3,14	6,82	5,19	4,16		
	$\frac{\Delta i}{Q} \times 10^4 =$	-5,51	+0,54	1,96	1,42	1,13		
C ⁴ H ⁶ O ⁶ .	Q = 33,3 ×	<u>0,5</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>4</u>	<u>6</u>	<u>8</u>	<u>10</u>
	$\frac{\Omega}{Q} \times 10^3 =$	-43,4	-26,3	-6,3	+7,4	+13,3	+17,4	+16,7
	$\frac{\Delta i}{Q} =$	-18,23	-10,24	-3,27	-1,00	-0,23	0	+ 0,06

Nous voyons que, pour K^2CO^3 , les valeurs de $\frac{\Omega}{Q}$ et de $\frac{\Delta i}{Q}$ diminuent toutes deux avec une grande rapidité; de même, au maximum du rapport $\frac{\Omega}{Q}$ correspond, pour $C^2H^4O^2$, un maximum du rapport $\frac{\Delta i}{Q}$; enfin pour l'acide tartrique, les valeurs des deux rapports ont un signe et une allure semblables. Nous remarquerons, sans insister pour l'instant, que le débit osmotique est déjà positif, alors que la diminution du coefficient d'imbibition est encore négative: tout se passe comme si le débit osmotique dépendait d'un facteur accélérateur, indépendant du pouvoir d'imbibition.

La variation de la diosmose avec la concentration reste, comme pour le papier parchemin, reliée à la variation du poids de sel dissous absorbé par la membrane.

K^2CO^3	$Q = 36,2 \times$	$\frac{1}{}$	$\frac{2}{}$	$\frac{4}{}$	$\frac{6}{}$	$\frac{8}{}$	$\frac{10}{}$
	$\frac{\pi}{Q} = 10^{-3} \times$	2,07	1,79	1,93	1,38	0,83	0,69
	$\frac{\gamma}{Q} =$	2,72	1,76	1,08	0,58	0,39	0,32
	$\frac{I}{Q} =$	2,36	1,68	0,86	0,34	0,18	0,10
$NaCl$	$Q = 85,5 \times$	$\frac{1}{}$	$\frac{2}{}$	$\frac{4}{}$	$\frac{6}{}$		
	$\frac{\pi}{Q} = 10^{-3} \times$	1,76	1,64	1,35	1,05		
	$\frac{\gamma}{Q} =$	1,16	0,88	0,71	0,65		
	$\frac{I}{Q} =$	1,76	1,58	1,26	0,90		
$C^2H^4O^2$	$Q = 87,9 \times$	$\frac{2}{}$	$\frac{4}{}$	$\frac{8}{}$	$\frac{12}{}$	$\frac{16}{}$	
	$\frac{\pi}{Q} = 10^{-3} \times$	0,66	0,66	0,60	0,54	0,54	
	$\frac{\gamma}{Q} =$	5,37	4,55	3,96	3,80	3,98	
	$\frac{I}{Q} =$	3,64	3,16	3,12	3,20	2,92	

Si nous comparons, pour chacune de ces substances, les variations maxima des trois rapports considérés, nous trouvons une similitude manifeste dans l'intensité de ces variations :

	K_2CO_3 .		$NaCl$.		$C^4H^4O^2$.
	—		—		—
$\pi =$	$\frac{2,07}{0,69} = 3,0$		$\frac{1,76}{1,05} = 1,7$		$\frac{0,66}{0,54} = 1,2$
$\gamma =$	$\frac{2,72}{0,32} = 9,0$		$\frac{1,16}{0,65} = 1,8$		$\frac{5,37}{3,90} = 1,4$
$\Gamma =$	$\frac{2,36}{0,10} = 23,6$		$\frac{1,76}{0,90} = 1,9$		$\frac{3,64}{2,92} = 1,2$

Nous pouvons donc admettre que, pour des solutions de même nature et de concentrations croissantes, la diosmose varie comme le coefficient d'absorption du corps dissous par la membrane.

Variation de l'osmose avec la nature des solutions. —

Il résulte des expériences que nous avons rapportées sur l'osmose à travers la vessie de porc, que des solutions de nature différente sont caractérisées par des débits osmotiques fort inégaux. Il convient de rechercher si l'influence moléculaire du corps dissous sur le dissolvant est suffisante pour expliquer ces variations ou s'il y a lieu de faire intervenir d'autres causes déterminantes de l'intensité de l'osmose. Dans ce but, j'ai calculé par interpolation les valeurs du débit osmotique et des facteurs d'imbibition, qui correspondent à un certain nombre de concentrations équimoléculaires convenablement choisies.

Nous comparerons d'abord les nombres, ainsi obtenus, qui concernent Ω , ΔI et Δi , exprimés en cmcubes; les résultats relatifs à l'alcool éthylique et à l'acide acétique, qui se rapportent à des concentrations supérieures à 1 molécule, n'ont pu trouver place dans les tableaux dont la largeur aurait été excessive.

		1/20 mol.	1/10 mol.	1/5 mol.	1/3 mol.	1/2 mol.	1/1 mol.
		—	—	—	—	—	—
K^2CO^3 .	$\Omega =$	+ 8,93	12,14	16,28	19,13		
	$\Delta i =$	+ 211	318	490	593		
	$\Delta I =$	+ 800	866	956	996		
NaCl..	$\Omega =$		+ 1,76	4,16	6,91	9,67	
	$\Delta i =$		+ 316	337	353	384	
	$\Delta I =$		+ 270	290	318	353	
C^2H^6O .	$\Omega =$			+ 4,16	6,43	8,51	11,52
	$\Delta I =$					+ 194	215
$C^2H^4O^2$	$\Omega =$		0,0	+ 0,31	1,07	2,86	5,41
	$\Delta i =$		— 60	— 76	+ 17	76	150
	$\Delta I =$		— 34	— 46	+ 2	22	87
$C^4H^6O^6$	$\Omega =$	— 0,61	+ 0,31	2,65	5,61		
	$\Delta i =$	— 280	— 178	— 47	+ 19		
	$\Delta I =$	— 152	— 134				

Nous voyons de suite que, pour une même concentration, les débits osmotiques sont loin d'avoir la même valeur et que l'influence de l'ionisation ne saurait suffire, pour les électrolytes, à expliquer les écarts observés. L'osmose n'est donc pas, ici encore, *en relation simple avec le poids moléculaire de la substance dissoute*.

Par contre, la comparaison de Ω avec ΔI et Δi montre à l'évidence que le débit osmotique dépend, en signe et en intensité, de la diminution du pouvoir d'imbibition. Il n'est pas question, cependant, d'une proportionnalité rigoureuse que rendent peu probable l'influence possible d'autres agents directeurs de l'osmose, comme aussi la contingence des valeurs expérimentales de l'imbibition vis-à-vis des phénomènes osmotiques.

Nous avons déjà signalé la permanence des valeurs négatives de la diminution du coefficient d'absorption, au regard des valeurs déjà positives du débit osmotique : nous reviendrons plus loin sur ce sujet.

J'ai comparé, dans le tableau suivant, les débits osmotiques en cmcubes et les diminutions de concentration (ΔC et δc) de la solution absorbée par la membrane, en millimolécules.

	1/20 mol.	1/10 mol.	1/5 mol.	1/3 mol.	1/2 mol.	1/1 mol.
K^2CO^3 {	$\Omega = +8,93$	12,14	16,28	19,13		
	$\delta c = +6$	19	58	113		
	$\Delta C = +5$	16	65	185		
$NaCl$ {	$\Omega =$	+1,76	4,16	6,91	9,67	
	$\delta c =$	+6	25	52	67	
	$\Delta C =$	+2	8	11	23	
C^2H^6O {	$\Omega =$		+4,16	6,43	8,51	11,52
	$\Delta C =$				+102	174
$C^2H^4O^2$ {	$\Omega =$	0,0	+0,31	1,07	2,86	5,41
	$\delta c =$	+1	6	21	43	124
	$\Delta C =$	-15	-29	-40	-38	-5
$C^4H^6O^6$ {	$\Omega = -0,61$	+0,31	+2,65	+5,61		
	$\delta c = -10$	-11	-5	+15		
	$\Delta C = -21$	-23				

Nous constatons que le débit osmotique est lié à la diminution de concentration, comme il l'était à la diminution du pouvoir d'imbibition. Avec le papier parchemin, au contraire, nous avons trouvé que la diminution de concentration était indépendante de Ω et de ΔI . Quelle est la raison de cette divergence?

Elle apparaîtra, semble-t-il, si l'on réfléchit que les corps dissous introduisent dans les propriétés absorbantes des membranes animales, et non point dans celles du papier parchemin, des modifications profondes et parfois permanentes, qui correspondent à des affinités électives, d'ordre chimique plus accentué, de la membrane pour les substances dissoutes; il s'ensuit que les variations du pouvoir d'imbibition qui traduisent ces modifications sont corrélatives de variations importantes dans la concentration de la solution absorbée par la membrane.

Variation de la diosmose avec la nature des solutions.

— La valeur de la diosmose, à travers la vessie de porc comme à travers le papier parchemin, varie avec la nature de la substance dissoute, et cela d'une façon tout à fait indépendante du débit osmotique.

Ces variations ne paraissent d'ailleurs pas obéir aux mêmes influences, selon que la diosmose s'effectue à travers l'une ou l'autre membrane; c'est ainsi que les résultats ci-après, qui représentent, pour des concentrations équimoléculaires, le nombre de millimolécules qui traversent en une heure le diaphragme animal (surface: $0^{\text{dmq}}196$), n'offrent aucune relation apparente avec le poids moléculaire de la substance dissoute.

	$\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$ P.M. = 46	NaCl P.M. = 58,5	$\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ P.M. = 60	K^2CO^3 P.M. = 138	$\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^6$ P.M. = 150
1/20 mol. =				0,7	1,0
1/10 » =		2,9	1,2	1,4	1,9
1/5 » =	1,5	5,4	2,3	2,1	3,6
1/3 » =	2,3	7,8	3,7	1,9	4,6
1/2 » =	3,1	9,0	5,2		
1/1 » =	4,6		9,2		

Mais si, le coefficient d'absorption γ de la membrane pour le corps dissous étant exprimé aussi en millimolécules, nous comparons le rapport $\frac{\pi}{\gamma}$ aux conductibilités moléculaires μ , calculées pour la même concentration, nous trouvons que les valeurs de ce rapport se classent dans le même ordre que les conductibilités électriques; c'est ce que montrent les exemples suivants, dans le premier desquels l'ordre de décroissance n'est pourtant pas respecté entre K^2CO^3 et NaCl :

	Q = 1/5 mol. ‰		Q = 1/3 mol. ‰	
Corps dissous	$\frac{\pi}{\gamma} \cdot 10^3$	$\mu \cdot 10^8$	$\frac{\pi}{\gamma} \cdot 10^3$	$\mu \cdot 10^8$
$\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$. .	2,2	7	2,4	4,5
$\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^6$. .	8,4	45	8,5	15
K^2CO^3 . . .	15,7	1001	17,1	491
NaCl	32,9	648	33,1	549

Il faudrait conclure de ce parallélisme qu'avec les tissus animaux, la diosmose moléculaire, ramenée à une même concentration initiale du corps diosmosant dans la membrane, obéit aux lois de la diffusion libre ; en d'autres termes, elle dépendrait à la fois de l'affinité de la membrane pour le corps dissous et du nombre d'ions. La diosmose à travers la vessie de porc présenterait ainsi les caractères d'un processus intramicellaire que la constitution de la membrane rend d'ailleurs vraisemblable.

MEMBRANES DIVERSES : CAOUTCHOUC, COLLODION, GÉLATINE BICHROMATÉE.

Membrane de caoutchouc. — L'osmomètre étant monté avec une membrane de caoutchouc vulcanisé, on observe, lorsque l'un des compartiments renferme une dissolution et l'autre le dissolvant pur, un courant osmotique dirigé vers la solution.

La condition nécessaire à la production de l'osmose est que le dissolvant soit un liquide actif pour le caoutchouc, c'est-à-dire que le coefficient d'imbibition de la membrane pour ce liquide ne soit pas voisin de zéro. C'est ainsi que les solutions aqueuses ou alcooliques ne donnent lieu à aucun transport osmotique. Par contre, j'ai reconnu que l'éther osmose facilement vers les solutions étherées de chlorure de zinc, d'iodure de cadmium, de chlorure ferrique et de thymol ; de même la benzine vers les solutions benzéniques de thymol et d'acide benzoïque. J'ai trouvé que, dans tous ces cas, le corps dissous passe plus ou moins rapidement à travers la membrane vers le dissolvant pur.

Ainsi, qualitativement, le phénomène ne diffère en rien des apparences générales présentées par la vessie de porc et le papier parchemin. Quantitativement, je n'ai pas obtenu de résultats satisfaisants, susceptibles de m'encourager à poursuivre utilement mes recherches dans cette voie.

En effet, la volatilité des dissolvants auxquels je pouvais avoir recours ne m'a pas permis de déterminer avec précision, dans les expériences d'osmose, les facteurs d'imbibition et d'atteindre par conséquent le but que je me propose. D'autre part, le débit osmo-

tique subit, dans la période habituelle de régime régulier, des fluctuations dont l'origine m'échappe. Enfin, la valeur élevée du coefficient de dilatation des dissolvants vient donner aux variations inévitables de température une importance nouvelle : c'est ainsi qu'avec l'éther, un écart de $0^{\circ}1$ dans la température du bain produit, à 13° , une variation de volume de 16 millimètres cubes, ce qui peut représenter le cinquième de l'avancement moyen observé en 30 minutes dans le tube mesureur.

Aussi crois-je inutile de communiquer mes résultats qui ne me paraissent pas de nature à mériter confiance. Pour faire connaître l'ordre de grandeur qu'atteignent dans ces expériences l'osmose et la diosmose, il me suffira de rapporter les nombres obtenus avec une dissolution éthérée de Fe^2Cl^6 anhydre ($2^{\text{gr}}47$ de Fe^2Cl^6 pour 100 cmcubes de solution) : le volume apparent d'éther osmosé en 1 heure n'était que de $0^{\text{cmc}}152$ et le poids de chlorure ferrique diosmosé dans le même temps était égal à $0^{\text{gr}}026$.

Il est pourtant deux conclusions d'ordre général qui semblent se dégager nettement de mes observations :

1^o Les débits osmotiques ne sont pas en relation simple avec le poids moléculaire de la substance dissoute.

2^o Les débits osmotiques, pour des solutions de même nature, croissent moins vite que la concentration.

Membranes de collodion et de gélatine bichromatée. —

J'ai également orienté mes recherches vers les membranes de collodion et de gélatine bichromatée, que je formais sur un support de gaze fine. J'avais l'espoir de rencontrer quelques faits nouveaux, au point de vue de la semi-perméabilité. Mon attente a été déçue : l'osmose a toujours été accompagnée de diosmose.

Je veux cependant signaler certains résultats que j'ai obtenus avec le collodion, parce qu'ils mettent en évidence, d'une manière remarquable, l'influence de la membrane sur les variations du débit osmotique avec la concentration.

La membrane de collodion laisse passer l'eau beaucoup plus vite que l'alcool éthylique, de sorte que le courant osmotique principal est dirigé, comme avec la vessie de porc, de l'eau vers l'alcool. Les nombres suivants représentent les débits osmotiques apparents, à travers une même membrane de collodion, de l'eau vers des solutions

aqueuses d'alcool éthylique, de concentrations croissantes. Ces concentrations sont exprimées en volumes d'alcool pour 100 volumes de solution (degré alcoolique). Les deux débits relatifs à l'alcool absolu ont été mesurés, l'un au début, l'autre à la fin de la série de déterminations : leur concordance montre que l'activité osmotique de la membrane n'a pas été modifiée.

Degré alcoolique.	Débit apparent.
Alcool à 50°	27
— 62,5	37
— 75	42
— 87,5	47
— 100	52
	51

Le transport osmotique de l'eau vers les solutions d'alcool éthylique *croît ici d'une façon continue avec la concentration et ne passe plus par un maximum*, ainsi que nous l'avons observé avec la vessie de porc. On ne saurait donc attribuer l'existence de ce maximum aux seules particularités physiques ou chimiques que présentent les mélanges d'eau et d'alcool : c'est dans les propriétés de la membrane qu'il faut en chercher l'origine.

MEMBRANE DE FERROCYANURE DE CUIVRE.

Les résultats que j'ai obtenus dans l'osmose des solutions, avec le papier parchemin, la vessie de porc et même le caoutchouc comme membrane, montrent que les débits osmotiques ne sont pas en relation simple avec le poids moléculaire de la substance dissoute, pour laquelle aucun de ces diaphragmes n'est imperméable. Il m'a paru intéressant de chercher si, avec la membrane de ferrocyanure de cuivre, les débits osmotiques étaient proportionnels aux pressions, c'est-à-dire inversement proportionnels aux poids moléculaires, lorsque le corps dissous ne diosmosait pas, et, dans l'affirmative, si cette relation était troublée, dès que la membrane perdait vis-à-vis du corps dissous son caractère d'imperméabilité.

Les recherches de Pfeffer et de Lazarus Barlow, seuls expérimentateurs qui aient mesuré les débits avec la membrane de ferrocyanure de cuivre, ne permettait pas de résoudre cette question. Pfeffer ¹ s'est attaché principalement à déterminer les variations du « courant d'eau osmotique » en fonction de la concentration; il n'a étudié l'influence de la nature du corps dissous que sur quatre substances: saccharose, gomme arabique, azotate de potasse et sulfate de potasse, dont le choix est tel que les nombres obtenus par lui pouvaient bien conduire à une présomption, mais non à une certitude. L. Barlow ² n'a employé que trois solutions équimoléculaires (environ 1/10 molécule par litre) de glucose, de chlorure de sodium et d'urée: il garde le silence sur le passage possible du corps dissous à travers la membrane et conclut de ses expériences que les « vitesses initiales d'osmose » ne sont pas proportionnelles aux pressions osmotiques.

J'ai donc entrepris de mesurer les débits osmotiques avec la membrane de ferrocyanure de cuivre et j'ai préparé à cet effet des vases poreux. Je n'ai jamais utilisé ces vases sans m'être assuré qu'ils donnaient une pression osmotique suffisamment voisine de la pression théorique et que, dans ce cas, la diosmose était nulle ou négligeable. De plus, lorsque le vase poreux avait servi à plusieurs déterminations consécutives de débit, je vérifiais de nouveau l'état de la membrane par une mesure de pression.

Préparation de la membrane. — Avant de former la membrane de ferrocyanure de cuivre, il faut fixer à demeure sur le vase poreux un raccord, auquel viennent s'adapter temporairement les dispositifs propres à mesurer la pression ou le débit. J'ai complètement renoncé, en raison des fuites ou des ruptures qui s'ensuivaient, au large raccord intermédiaire et aux fermetures en caoutchouc, dont Pfeffer faisait usage.

Je soude, à un tube de verre de 10^{mm} de diamètre et de 5 à 6^{cm} de longueur, un tube de 6^{cm} de longueur et d'un diamètre légèrement supérieur au diamètre interne du vase poreux. J'ai ainsi une sorte de tube à entonnoir renversé, dont j'use à la meule,

¹ Pfeffer, *Osmot. Unters.*, 1877, p. 103-108.

² L. Barlow, *Journ. of Physiology*, t. XIX, p. 140, 1895-96.

extérieurement, l'extrémité inférieure, de façon à lui donner un biseau de 4^{mm} environ de hauteur, ce qui lui permet de s'engager dans le vase. Par rodage à la potée d'émeri, je fais pénétrer le raccord à une profondeur de 20 à 25^{mm} dans le vase poreux préalablement mouillé.

Je procède ensuite au nettoyage minutieux du vase et, après complète dessiccation, à son mastiquage sur le raccord. Avec la cire à cacheter ou le ciment à l'oxyde de zinc et à la gutta, le rodage assure une adhérence et une étanchéité parfaites, pour les températures auxquelles j'ai opéré.

Pour préparer la membrane de ferrocyanure, j'ai essayé les divers procédés indiqués par Pfeffer¹, Adie² et Naccari³ : la méthode décrite par le premier, pour l'obtention des membranes appliquées contre la paroi interne du vase poreux, est celle qui m'a fourni les meilleurs résultats. J'ai suivi à la lettre les indications très détaillées que Pfeffer donne à ce sujet et que je suppose connues. Je n'ai pas atteint la dextérité de Pfeffer qui ne manquait plus qu'un vase sur 20 ; je n'ai pu réussir que 10 pour 100 des vases traités. J'attribue une grande importance au choix du vase poreux lui-même : sur cinq envois qui m'ont été faits par des maisons différentes, deux seulement ont été propres à la préparation des membranes semi-perméables, sans qu'aucun signe extérieur m'ait révélé, pour les trois autres, la cause de mes insuccès persistants.

Douze heures avant chaque détermination, soit de pression, soit de débit, le vase poreux, complètement débarrassé, par des lavages abondants et prolongés, de toute trace de matière étrangère provenant d'une expérience précédente, est retiré de l'eau distillée où il séjourne continuellement et rempli avec la solution que je me propose d'étudier ; ce liquide est renouvelé au moment de la mise en expérience. Je n'ai jamais opéré en présence des membranogènes.

Mesure des pressions osmotiques. — Je mesure la pression osmotique au moyen d'un manomètre fermé, à mercure, sem-

¹ Pfeffer, *loc. cit.*, p. 5-11.

² Adie, *Journ. Chem. Society (Transactions)*, t. LIX, p. 344, 1891.

³ Naccari, *Nuovo Cimento [IV]*, t. V, p. 141, 1897.

blable à celui d'Adie et soudé comme le sien à un tube vertical, se terminant en haut par une pointe effilée que je fermais, le moment venu, d'un trait de chalumeau. Je soude chaque fois l'extrémité inférieure de ce tube à la partie libre du raccord du vase, de sorte qu'à l'exception d'un joint de cire, la réunion des diverses pièces de l'appareil ne peut présenter aucune chance de fuite. Pendant que je pratique la soudure, le vase est enveloppé de papier filtre mouillé, pour éviter de le salir et empêcher l'évaporation.

Le remplissage de l'appareil se fait très commodément, à l'aide d'une petite seringue aspirante et d'un manchon de verre qui s'adapte sur la partie effilée du tube vertical.

Pour calculer la pression osmotique, j'emploie une méthode tout à fait analogue à celle de Pfeffer¹, qui m'a paru des plus correctes.

Les mesures ont été faites à des températures voisines de 13° (mais exactement connues) et sont reproduites pour chaque vase, en respectant l'ordre dans lequel elles ont été effectuées. Les pressions maxima que j'ai observées sont exprimées en centimètres de mercure et réduites à 0°, en prenant pour coefficient de variation de pression par degré $\alpha = 0,00367$; elles forment la 4^e colonne du tableau suivant; dans la 5^e colonne se trouvent les pressions théoriques à 0°. J'ai désigné par Q la concentration, en millimolécules dans 100 cmcubes de solution; par π le poids en milligrammes de substance qui a diosmosé dans le liquide extérieur, en un temps d exprimé en heures dans la 7^e colonne et représentant la durée de l'expérience.

Vases.	Solutions.	Q	P.observé.	P.théorique.	π	d
I.	Saccharose. . . .	5,84	96,3	98,6	0,0	41
	Saccharose. . . .	2,92	44,1	49,3	0,0	126
	Urée.	16,67	23,2	282,7	141,0	234
	Saccharose. . . .	2,92	13,4	Diosmose abondante.		
II.	Amygdaline . . .	2,19	36,0	37,7	0,0	119
	Saccharose. . . .	5,84	92,1	98,6	0,0	97
IV.	Antipyrine	5,32	89,6	90,2	0,4	96
V.	Saccharose. . . .	5,84	98,1	98,6	0,0	92

¹ Pfeffer, *loc. cit.*, p. 23.

Je n'ai à formuler aucune conclusion, que ne comporterait d'ailleurs pas la précision de mon mode opératoire, sur les écarts entre les nombres observés et les nombres théoriques, en ce qui concerne la saccharose, l'amygdaline et l'antipyrine. En déterminant les pressions osmotiques des solutions de ces corps, mon but était, comme je l'ai dit, de m'assurer que les vases mis en œuvre pouvaient être employés à la mesure des débits osmotiques : à ce point de vue, l'accord est satisfaisant.

Avec l'urée, la pression osmotique observée est dix fois plus petite que celle indiquée par le calcul. L'explication de cet écart considérable est évidente, si l'on remarque que l'urée a passé en grande quantité dans le liquide extérieur, tandis que la diosmose des autres substances n'a pas été appréciable. En outre, sous l'action prolongée de l'urée sur le ferrocyanure de cuivre, la membrane a été endommagée, si bien que dans une expérience ultérieure avec une solution de saccharose ($Q = 2,92$), le manomètre n'accuse plus qu'une pression de 13,4 au lieu de 49,3 et que le sucre passe abondamment à travers la membrane.

Mesure des débits osmotiques. — Je me suis arrêté, pour mesurer le débit osmotique, au dispositif suivant. Un tube vertical de 8^{mm} de diamètre, effilé à sa partie supérieure, est muni en son milieu d'une courte branche horizontale qui se prolonge par un robinet de verre et un tube capillaire de 450^{mm} de longueur et de 1^{mm} environ de diamètre intérieur ; ce tube capillaire, divisé sur une longueur de 395^{mm} en 305 parties d'égale capacité, s'adapte à volonté au robinet de verre par l'intermédiaire d'un joint de Regnault.

Comme pour les mesures de pression, je soude, à chaque expérience, la partie inférieure du tube effilé au raccord du vase poreux : le joint de Regnault ne sert qu'à faciliter cette opération, en permettant la disjonction du tube capillaire.

Le vase poreux est alors immergé dans une éprouvette contenant de l'eau pure, maintenue à une température constante. L'appareil est rempli de solution, le robinet étant fermé, par le moyen que j'ai précédemment indiqué. L'équilibre de température une fois établi, le liquide est amené dans le tube capillaire à une position convenable et la pointe effilée est fermée d'un trait de chalumeau.

Sous l'effet de l'osmose, la colonne liquide se déplace horizontalement dans le tube mesureur et la pression ne varie pas pendant toute la durée de la détermination. Le robinet de verre et le joint de Regnault ne supportent aucune pression de la part de la solution : j'ai d'ailleurs vérifié leur étanchéité pour les conditions de l'expérience.

J'ai fait d'abord quelques mesures de débit à 16° : les résultats que j'ai obtenus ne sont pas tout à fait satisfaisants, en raison des variations de température qu'il est difficile d'éviter complètement. Aussi ai-je surtout opéré à 0°.

L'éprouvette et l'appareil sont placés dans un grand seau de verre rempli de glace et soigneusement protégé contre le rayonnement par des enveloppes isolantes très épaisses qui l'entourent de toutes parts. Le tube vertical est lui-même enseveli sous un amas d'ouate qui ne laisse sortir que le tube mesureur. Le seau est toujours plein de glace, même pendant l'intervalle des expériences, de sorte que la fusion est très lente et que la température ne varie pas en une journée de plus de 0°1.

Dans ces conditions, la marche du ménisque est très régulière et reste sensiblement constante pendant plus de 24 heures. Le déplacement moyen du ménisque, en 1 heure, représente le débit osmotique.

J'ai toujours, après chaque expérience, analysé l'eau extérieure au vase poreux et dosé, s'il y avait lieu, les substances dissoutes ayant traversé la membrane.

Voici, comme exemple, le détail d'une détermination de débit.

VASE IV. — SOLUTION DE GLUCOSE ($Q = 5,55$).

$12/3$, à 7 ^h	rempli le vase poreux avec la solution.	
$13/3$, 2 ^h 30	vidé, soudé le raccord.	Durée de l'expérience :
3	mis dans l'eau à 0° et	$13/3 - 3^h 0$
	rempli de nouveau.	$14/3 - 6^h 0$ } 27 heures
6	fermé la pointe effilée.	
$14/3$, à 6 ^h	démonté l'appareil.	

Eau extérieure concentrée à 5 cmcubes. Pas de réaction avec la liqueur de Fehling : en ajoutant 1 cmcube d'une solution de glucose à 0°501 par litre, réduction très nette. La diosmose est donc inférieure à 0°m^{gr}01.

Heure	Lectures	Débit à l'heure	
$\frac{13}{3}$ 7 ^h 0	2,21		
		8,79 : 12 =	0,732
$\frac{11}{3}$ 7 ^h 0	11,00		
		1,54 : 2 =	0,770
9,0	12,54		
			0,74
10,0	13,28		
			0,79
11,0	14,07		
			0,75
12,0	14,82		
			0,77
1 ^h 0	15,59		
			0,77
2,0	16,36		
			0,76
3,0	17,12		
			0,77
4,0	17,89		
		1,51 : 2 =	0,755
6,0	19,40		

Débit osmotique moyen :
 $\left. \begin{array}{l} \frac{14}{3} \text{ 7}^{\text{h}} \text{ 0} \\ \text{6}^{\text{h}} \text{ 0} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{11 heures} \\ \end{array} \left. \begin{array}{l} \text{11,00} \\ \text{19,40} \end{array} \right\} 8,40$
 $W \text{ à l'heure} = \frac{8,40}{11} = 0,764$

Les résultats que j'ai obtenus sont résumés ci-dessous, en conservant, pour chaque vase, l'ordre dans lequel ont été effectuées les déterminations. Celles-ci se rapportent à une concentration Q , en millimolécules du corps dissous dans 100 cmcubes de solution. W représente le débit osmotique à l'heure; π le poids en milligrammes de corps dissous diosmosé en un temps d ; t la température de l'expérience.

Vases	Solutions	Q	W	π	d	t
I	Saccharose.....	5,84	14 ^d 9	0,0	3 ^h	15°5
	Saccharose.....	2,92	7,5	0,0	3	15,3
II	Glucose.....	5,55	22,8	0,0	3	16,0
	Saccharose.....	2,92	9,6	0,0	4	15,5
	Urée.....	16,67	15,4	24,0	20	16,1

Vases	Solutions	Q	W	π	d	t
II	Glucose.....	5,55	5,31	0,0	20 ^h	0°
	Saccharose.....	2,92	2,66	0,0	25	0
	Urée.....	16,67	3,31	17,0	25	0
IV	Glucose.....	5,55	7,64	0,0	27	0
	Saccharose.....	2,92	4,21	0,0	43	0
	Antipyrine.....	5,32	8,22	0,5	31	0
	Glucose.....	5,55	8,83	0,0	27	0
V	Glucose.....	5,55	3,98	0,0	27	0
	Saccharose.....	2,92	2,14	0,0	43	0
	Chlorure de sodium.	17,09	14,87	11,0	27	0
	Amygdaline.....	2,19	osmose très faible; dans l'eau extérieure, on trouve de l'amygdaline et du glucose.			
	Glucose.....	5,55				

On voit que l'urée et le chlorure de sodium diosmosent en quantité notable à travers la membrane de ferrocyanure de cuivre. Le chlorure de sodium l'a même endommagée, de sorte qu'avec des solutions d'amygdaline et de glucose, l'osmose est très faible et que la membrane est devenue perméable, même à ces corps.

Pfeffer a surtout étudié l'influence de la concentration sur le débit osmotique. Il a trouvé¹ que, pour les corps qui ne diosmosent pas (saccharose, gomme arabique), le débit croît d'abord plus lentement, puis plus vite que la concentration; pour les corps qui traversent la membrane (K^+AzO^- , K^+SO_4^-), le débit croît de moins en moins vite avec la concentration. Je n'ai fait, dans cet ordre d'idées, que deux expériences, dont les résultats concordent avec ceux de Pfeffer.

	Pfeffer.	Flusin.
Saccharose (Q = 2,92).	1,80	7,5
— (Q = 5,84).	3,55	14,9

¹ Pfeffer, *loc. cit.*, p. 64 et 103.

Le débit osmotique croît très rapidement avec la température. L. Barlow¹ a observé que, de 16° à 36°5, la valeur du débit est approximativement doublée; d'après mes recherches, elle serait, toutes choses égales d'ailleurs, environ 4 fois plus grande à 16° qu'à 0°.

Vase II	à 0°		à 16°	
Glucose . . . ($\bar{Q} = 5,55$)	5,31	I	22,8	I
Saccharose. ($\bar{Q} = 2,92$)	2,66	0,50	9,6	0,42
Urée ($\bar{Q} = 16,67$)	3,31	0,62	15,4	0,67

Les rapports entre les débits osmotiques des trois substances, à 0° et à 16°, sont un peu différents; je ne suis pas assez sûr des mesures à 16° pour voir là autre chose que des écarts expérimentaux.

Le débit osmotique n'est pas, comme la pression osmotique, indépendant de la surface et de l'épaisseur de la membrane : pour une solution déterminée, il varie notablement suivant les vases employés. Le nombre qui exprime le débit osmotique n'a donc aucune signification en valeur absolue.

Mais si nous déterminons, pour différents vases et à la même température, les débits osmotiques W_1 et W_2 , relatifs à deux solutions, nous trouvons que le rapport $\frac{W_1}{W_2}$ est constant et ne dépend plus du vase qui a servi à effectuer les mesures.

Solutions.	Vase II	Vase IV	Vase V
Glucose . . . ($\bar{Q}_1 = 5,55$) $W_1 =$	5,31	8,24	3,98
Saccharose. ($\bar{Q}_2 = 2,92$) $W_2 =$	2,66	4,21	2,14
$\frac{W_1}{W_2} =$	2,00	1,96	1,86

C'est la valeur même du rapport $\frac{Q_1}{Q_2}$ des concentrations (moléculaires) des solutions considérées :

$$\frac{W_1}{W_2} \text{ moyen} = 1,94 \qquad \frac{Q_1}{Q_2} = 1,90$$

¹ L. Barlow, *loc. cit.*

Il en résulte que le quotient $\frac{W}{Q}$ du débit osmotique par la concentration moléculaire est, pour chaque vase, une quantité constante.

Vases.	Solutions.	Q	W	$\frac{W}{Q}$
II	Glucose.....	5,55	5,31	0,96
	Saccharose.....	2,92	2,66	0,91
	Urée.....	16,67	3,31	(0,20)
IV	Glucose.....	5,55	8,24	1,48
	Saccharose.....	2,92	4,21	1,44
	Antipyrine.....	5,32	8,22	1,54
V	Glucose.....	5,55	3,98	0,72
	Saccharose.....	2,92	2,14	0,73
	Chlorure de sodium.	17,09	14,87	(0,87)

Ainsi, avec une même membrane de ferrocyanure de cuivre, *les débits osmotiques sont, pour des solutions de même concentration en poids, inversement proportionnels aux poids moléculaires des corps dissous*; ou bien, *des solutions équimoléculaires produisent même débit osmotique*.

Cette relation ne subsiste qu'à la condition expresse que la membrane soit rigoureusement semi-perméable. C'est ainsi que, pour l'urée et le chlorure de sodium qui diosmosent notablement, les débits, aussi bien que les pressions osmotiques expérimentales, sont très inférieurs aux valeurs théoriques.

La constatation de ce fait est immédiate, dans le cas de l'urée.

En ce qui concerne le chlorure de sodium, nous devrions retomber sur la constante 0,725 (vase V), en divisant le rapport observé $\frac{W}{Q}$ par le coefficient d'ionisation, i , de la solution. Or, en admettant, avec Hugo de Vries, $i = 1,50$, nous obtenons pour valeur de la constante : $\frac{0,87}{1,50} = 0,58$ au lieu de 0,72. Si nous faisons, ce qui est plus vraisemblable, $i = 1,86$, valeur tirée des déterminations

cryoscopiques de Raoult, nous trouvons un nombre plus faible

$$\text{encore : } \frac{0,87}{1,86} = 0,47.$$

Enfin, si nous voulions déduire de la constante 0,725 le coefficient d'ionisation de la solution de chlorure de sodium, nous obtiendrions

$$\frac{14,87}{0,725} = 20,51, \text{ d'où } i = \frac{20,51}{17,09} = 1,20, \text{ valeur manifestement trop faible.}$$

L'influence perturbatrice de la diosmose sur la relation simple qui lie la pression et le débit osmotiques aux poids moléculaires, peut se mettre en évidence sous une autre forme. L'écart entre les valeurs théorique et expérimentale dépend, disons-nous, de la quantité de corps dissous diosmosé. Or cette quantité est fonction de la durée de l'expérience. Comme le temps nécessaire à la mesure de la pression osmotique est beaucoup plus long que celui suffisant à la mesure du débit osmotique, il en résulte que les écarts expérimentaux doivent être plus considérables pour les pressions que pour les débits. C'est ce que montre clairement le tableau suivant, où les valeurs relatives au sucre sont prises pour unité.

Solutions.	Q	Valeur théorique.	Débit observé.	Pression observée.
—	—	—	—	—
Saccharose	2,92	1	1	1
K ² SO ⁴ (Pfeffer).	5,75	4,18 (i = 2,11)	4,39	4,08
KAzO ³ (Pfeffer).	9,90	5,70 (i = 1,67)	4,61	3,73
Urée (Flusin) . .	16,67	5,73	1,24	0,53
NaCl (Flusin) . .	17,09	10,88 (i = 1,86)	6,94	»

En résumé, dans le cas simple où la membrane de ferrocyanure de cuivre fonctionne comme paroi semi-perméable, le débit osmotique ne dépend plus que du poids moléculaire de la substance dissoute; dès que la membrane vient à perdre ce caractère essentiel, l'osmose retombe, comme dans le cas général, sous la dépendance de facteurs multiples.

Application de la mesure des débits osmotiques à la détermination des poids moléculaires. — Ainsi, avec les membranes semi-perméables, la mesure des débits osmotiques peut, en principe, conduire, aussi bien que la mesure des pressions, à la détermination des poids moléculaires. Il n'est pas sans intérêt de rechercher si, dans la pratique, cette substitution présenterait quelque avantage.

Soit qu'on se propose de mesurer la pression osmotique d'une solution, soit qu'on préfère déterminer le débit osmotique vers cette solution, il est tout d'abord nécessaire de préparer l'osmomètre à paroi semi-perméable. On pourrait croire qu'à ce point de vue, les deux procédés s'équivalent : il n'en est rien. On éprouve beaucoup plus de difficultés à obtenir une membrane de ferrocyanure de cuivre, capable de supporter sans se rompre une pression même faible, d'une atmosphère par exemple, qu'à réussir une membrane sur laquelle ne s'exercera jamais qu'une pression minime, inférieure à 2 centimètres de mercure. En d'autres termes, la membrane continue étant une fois formée, les chances de rupture augmentent beaucoup plus vite que la pression à laquelle elle doit être soumise.

De même, on comprend qu'il soit plus aisé d'assurer l'étanchéité parfaite des raccords entre l'osmomètre et le dispositif mesureur, lorsque la pression que subissent ces raccords est très peu élevée, condition évidemment satisfaite dans la mesure du débit.

Ainsi cette méthode offre le maximum de garanties contre une déchirure éventuelle de la membrane, comme aussi contre une fuite possible par les joints de l'appareil. On peut ajouter que ces garanties restent les mêmes, quelle que soit la concentration de la solution en étude. Peut-être jugera-t-on que ce ne sont point là des avantages négligeables, si l'on se reporte aux obstacles que Morse a eu à surmonter, au cours de quatre années de recherches, avant de réussir à déterminer avec précision les pressions osmotiques de solutions de saccharose, pour des concentrations allant de 0,05 à 1 molécule par litre.

A vrai dire, ces avantages ne vont pas sans quelques inconvénients. Alors qu'une seule mesure de pression osmotique suffit à déterminer le poids moléculaire d'un corps en solution, deux mesures de débits sont nécessaires pour arriver au même résultat, la première servant à connaître ce que j'appellerai la *constante osmotique* de l'appareil.

Pourtant, ces expériences jumelles ne demandent pas, en général, à elles deux, plus de temps qu'une mesure de pression.

Plus fâcheuses sont les variations de température. Nous ne parlerons pas de la cause d'erreur, commune aux deux méthodes, provenant de ce que l'osmomètre fonctionne comme un thermomètre à gros réservoir. Mais il faut considérer, en outre, l'influence de la température sur la valeur propre du débit ou de la pression : or, l'accroissement relatif de débit en fonction de la température est beaucoup plus considérable que l'accroissement relatif de pression. L'exactitude des résultats dépendra donc, plus encore dans le premier cas que dans le second, de la rigueur avec laquelle on aura su réaliser une température invariable.

Au reste, il ne saurait être question de remplacer systématiquement la mesure des pressions par celle des débits osmotiques ; celle-ci reste étrangère à tout un domaine théorique, où celle-là paraît avoir conquis droit de cité. Mais si, comme Ladenburg, on a seulement en vue la détermination, par voie osmotique, des poids moléculaires des corps en solution, on peut affirmer que le nouveau procédé est plus commode et tout aussi rapide que l'ancien, dont Ladenburg n'a pu parvenir à simplifier la technique. C'est une tentative analogue à la sienne, dont je vais exposer les résultats.

Osmomètre semi-perméable. — La condition primordiale est ici la réalisation d'un appareil simple et d'une méthode sûre et rapide pour préparer la paroi semi-perméable. Il s'agira, bien entendu, du ferrocyanure de cuivre, qui est actuellement la seule membrane artificielle semi-perméable qu'on ait pu employer à des mesures osmotiques.

Les vases poreux, utilisés comme soutien de la pellicule de ferrocyanure, présentent le grand avantage de constituer un support rigide et d'éliminer ainsi toute chance d'erreur et toute cause de rupture de la membrane, rendues possibles par la déformation accidentelle d'un substratum flexible. Cependant mes recherches antérieures ne m'encourageaient guère à adopter le vase poreux, en conservant la méthode de Pfeffer pour le dépôt de la membrane : l'ajustage long, délicat du raccord de verre, la durée du traitement et surtout la réussite incertaine me paraissaient de graves inconvénients. Ceux-ci subsistaient-ils avec la méthode de Morse ; c'est ce que j'ai tout d'abord examiné.

Des nombreux essais que j'ai effectués dans cette voie, il résulte qu'on arrive en effet à préparer plus rapidement par le procédé électrolytique que par celui de Pfeffer des membranes de ferrocyanure de cuivre, appliquées contre la paroi interne des vases poreux. Mais les risques d'insuccès restent les mêmes et dépendent toujours, avec l'une comme avec l'autre techniques, de défauts du vase poreux. A moins d'un hasard heureux, il faut essayer plusieurs vases avant d'en trouver un convenable, et aucun signe extérieur ne permet de prévoir la réussite. Morse et ses élèves ont bien entrepris des recherches méthodiques, afin de dissiper cette incertitude et de définir les conditions que doit remplir un vase poreux pour qu'on puisse y former à coup sûr une membrane continue et résistante, mais toutes les tentatives poursuivies jusqu'ici pour fabriquer des vases satisfaisant à ces conditions ont échoué. On en est donc réduit à un travail de sélection, peu fait pour imprimer au procédé d'obtention de la membrane le caractère pratique qui paraît désirable.

Aussi ai-je repris les premiers essais de Pfeffer et ai-je tenté de produire le précipité de ferrocyanure de cuivre sur du papier parchemin ou de la vessie de porc, préalablement fixés à un large tube de verre : ces supports, contre-indiqués pour la mesure des pressions, pouvaient être suffisants pour la mesure des débits.

La méthode électrolytique, appliquée à la formation de la membrane dans ces conditions, ne m'a pas donné de résultats satisfaisants. Je ne m'y suis pas attardé, d'autant qu'elle exige une surveillance assidue et qu'elle nécessite une installation électrique pouvant paraître compliquée.

Par contre, la méthode chimique, employée avec les membranes animales comme support, s'est montrée simple, rapide et fidèle. Je crois qu'il est possible à tout expérimentateur de préparer à coup sûr un osmomètre semi-perméable, en se conformant exactement aux indications, peut-être trop détaillées, qui vont suivre.

Préparation de la membrane. — La vessie de porc est nettement supérieure au papier parchemin, pour recevoir le dépôt de ferrocyanure de cuivre. On coupe, sur un organe desséché à l'air, des morceaux de 7 centimètres de côté, en choisissant les régions homogènes, peu riches en gros vaisseaux sanguins et dépourvues de bandes

fibreuses. Ces morceaux sont dégraissés par un séjour de 24 heures dans l'éther, au sortir duquel on les laisse sécher pendant quelques heures ; on les fait ensuite macérer pendant 2 jours dans un grand volume d'eau qu'on renouvelle à plusieurs reprises. Desséchés dans le vide sulfurique, ils peuvent alors se conserver indéfiniment, mais demandent à être maniés avec précaution pour ne pas se briser.

On choisit, d'autre part, un simple endosmomètre de Dutrochet, ayant environ 40^{mm} de diamètre et 45 cmcubes de capacité ; il est avantageux que la partie bordée, sur laquelle s'applique la membrane, soit évasée selon un plan parallèle à la section droite du vase. Un des morceaux de vessie, traité comme il vient d'être dit et saturé, au besoin, d'eau par une immersion de quelques heures, est tendu à refus sur l'ouverture de l'osmomètre et solidement fixé par une ligature de gros fil ; on coupe, à quelques millimètres de la ligature, les bords libres de la vessie et on laisse sécher dans un exsiccateur.

Au bout de 12 heures, on introduit avec précaution, à l'aide d'une petite pipette à effilure courbe, une solution concentrée de cire à cacheter dans l'alcool méthylique absolu, de façon à former un anneau interne qui couvre régulièrement la ligne de raccord entre la membrane et le verre ; à l'extérieur, on recouvre de même la ligature et la bordure de la vessie. Dès que l'alcool est évaporé, on fait une seconde application et on abandonne dans un exsiccateur, jusqu'à dessiccation complète.

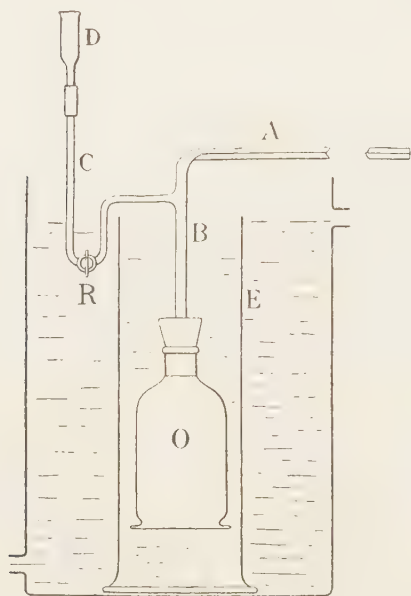
L'osmomètre est alors rempli à moitié d'eau distillée bouillie et placé dans un verre à expériences, qui renferme aussi de l'eau et contre la paroi duquel on a dressé une baguette de verre : le tout est mis sous une cloche dans laquelle on maintient le vide. La position inclinée de la membrane, dont le bord supérieur repose contre l'agitateur, favorise le départ des bulles d'air, départ qu'on provoque d'ailleurs en imprimant de légers chocs verticaux à la platine de la cloche. Un séjour de quelques heures dans le vide suffit à éliminer l'air de la membrane.

Il ne reste plus qu'à verser, jusqu'à mi-hauteur, dans l'osmomètre une solution de ferrocyanure de potassium à 4^{sr}, 22 %, en l'enfonçant, aussi simultanément que possible, dans une solution de sulfate de cuivre à 4^{sr}, 98 %, tout en prenant garde qu'aucune bulle d'air ne demeure sous la face inférieure de la membrane. L'appareil est suspendu dans la solution de CuSO_4 , de telle sorte que les liquides soient

au même niveau : au bout de 24 à 48 heures, la paroi de ferrocyanure de cuivre est formée. On vide l'osmomètre, on le lave abondamment, en ayant soin que les eaux de lavage de l'intérieur ne ruissellent pas à l'extérieur et réciproquement ; on le met dans l'eau distillée, qu'on renouvelle d'abord de temps en temps et où on le conserve jusqu'au moment de l'utilisation.

Mode opératoire. — Le dispositif mesureur du débit est constitué par un tube capillaire A, de 1^{mm} environ de diamètre, gradué en divisions d'égale capacité. Il est soudé à un tube B, ayant environ

8^{mm} de diamètre, qui est courbé à angle droit à peu de distance du tube capillaire. Au-dessous de la courbure vient s'embrancher un tube C plus étroit, disposé comme l'indique la figure ci-contre et muni d'un robinet R, bien rodé. A l'extrémité libre de ce tube peut s'adapter, par le moyen d'un raccord de caoutchouc, un petit entonnoir D.



Pour déterminer la constante osmotique de l'appareil, on emplit, quelques heures à l'avance, l'osmomètre O avec une solution de saccharose de concentration connue (3 gr. %, c'est-à-dire environ décimor-

male); on renouvelle cette solution au moment de l'expérience. On fixe au goulot du vase le dispositif mesureur par l'intermédiaire d'un bon bouchon de caoutchouc, qu'on enfonce fortement. Puis, la partie inférieure de l'osmomètre devant, bien entendu, être maintenue constamment dans l'eau, on introduit par l'entonnoir la solution qu'on fait parvenir presque jusqu'à la naissance du tube capillaire ; versant alors un peu de mercure qui descend contre le robinet, on amène le liquide à une position convenable dans le tube capillaire, tout en constituant au robinet une fermeture hydrargy-

rique qui diminue les chances de fuite. L'appareil est enfin placé, avec un thermomètre, dans une éprouvette E, contenant de l'eau distillée et maintenue à température constante par circulation d'eau.

En général, au bout de quelques heures, le régime régulier est établi : on fait les lectures d'heure en heure ou de demi-heure en demi-heure, selon la concentration de la solution. A titre d'indication, la vitesse d'avancement varie de 15 à 20^{mm} à l'heure, selon la surface de la membrane, avec une solution de saccharose décinormale. Lorsque le nombre de lectures concordantes est jugé suffisant, on démonte l'appareil et on lave abondamment l'osmomètre qui doit ensuite passer au moins quelques heures dans l'eau, avant de servir à la seconde détermination qu'on effectue de la même façon que la première.

On peut corriger les lectures des variations de température, si l'on a pris soin de déterminer, avec un flacon de même capacité que l'osmomètre, la variation de volume correspondant pour le tube mesureur à une variation connue de température.

La précision qu'on atteint avec cet appareil ne dépasse guère $\frac{1}{10}$; on arriverait peut-être à une approximation de $\frac{1}{20}$, en consacrant plus de temps à chaque expérience et en prenant des précautions spéciales qui dénaturent déjà le caractère de cette application.

Pour obtenir des résultats plus exacts, il faudrait avoir recours au vase poreux, au bain de glace et aux raccords de verre soudés à chaque expérience : les erreurs pourraient alors descendre à l'ordre du $\frac{1}{100}$. Dans cette utilisation délicate à des recherches théoriques, il conviendra de ne point perdre de vue que les méthodes osmotiques, mesure de la pression aussi bien que mesure du débit, cessent de trouver un emploi légitime, dès que l'imperméabilité de la membrane pour le corps dissous n'est plus rigoureuse.

QUATRIÈME PARTIE

Du mécanisme osmotique.

I. — Résumé des faits observés.

Imbibition. — Les membranes ont, pour les liquides purs avec lesquels on les met en présence, des pouvoirs d'imbibition fort différents qui nous ont amené à distinguer, pour chaque septum, des liquides *actifs* et *inactifs*. Les coefficients relatifs à ces derniers ne sont pas nuls et représentent la valeur de l'imbibition intermicellaire tolérée par la structure de la membrane. Il convient au contraire de voir, dans l'absorption des liquides actifs, un phénomène intramicellaire.

Lorsqu'un liquide tient une substance en dissolution, le pouvoir d'imbibition de la membrane est en général diminué. Nous avons vu cependant qu'il n'en est pas toujours ainsi et que le pouvoir d'imbibition de la membrane par un liquide est parfois augmenté, du fait de l'action chimique que peut exercer le corps dissous sur la substance du septum. Ces modifications des propriétés absorbantes de la membrane peuvent être d'ailleurs ou temporaires ou permanentes : c'est ainsi que, sous l'influence de l'acide tartrique, la vessie de porc devient capable d'absorber une très grande quantité d'eau, dont elle perd ensuite une partie par simple immersion dans l'eau distillée qui lui fait subir, en quelque sorte, une véritable déshydratation.

D'autre part, l'imbibition d'une membrane, non semi-perméable, par une solution intéresse non seulement le dissolvant, mais aussi la substance dissoute, dont l'absorption a une importance très variable. Dans le cas fréquent où la solution absorbée est moins concentrée

que la solution imbibante, il semble que cette absorption de la substance dissoute résulte bien plus d'un entraînement dû à l'affinité du dissolvant pour ce corps que d'une attraction spéciale de la membrane pour lui. Lorsqu'il y a, au contraire, accroissement de concentration au sein de la membrane, cette attraction spéciale devient évidente et se traduit par l'absorption intramicellaire du corps dissous.

Osmose des liquides purs. — Nous pouvons ramener à trois types l'osmose des liquides purs, quelle que soit la membrane employée.

1° Osmose de divers liquides actifs vers un même liquide inactif. — Le débit osmotique W dépend alors du coefficient d'imbibition I de la membrane pour le liquide actif et lui est même grossièrement proportionnel.

2° Osmose réciproque de liquides actifs. — Le sens de W dépend de celui de la différence $I_1 - I_2$ entre les coefficients d'imbibition des deux liquides; le débit osmotique n'est cependant pas proportionnel à cette différence, car l'absorption simultanée des liquides par la membrane modifie les valeurs de I_1 et de I_2 .

Il résulte de ceci que le sens du courant osmotique principal, entre deux liquides purs qui ne réagissent pas chimiquement l'un sur l'autre, est absolument indépendant de la nature et des constantes physiques de ces liquides; l'osmose dépend, en signe et en intensité, de la différence entre les coefficients d'imbibition de la membrane pour chacun de ces liquides, c'est-à-dire des propriétés respectives de ceux-ci, relativement à cette membrane.

Si nous séparons par exemple de l'alcool méthylique et de l'éther par une membrane de caoutchouc, le courant principal sera dirigé de l'éther vers l'alcool; que le diaphragme soit une vessie de porc et l'osmose se produira au contraire de l'alcool méthylique vers l'éther; enfin, si nous employons de la viscose ou du papier parchemin, il n'y aura pas d'osmose appréciable. Pour que ces apparences osmotiques s'éclaircissent aussitôt, il suffit d'avoir égard aux capacités d'absorption des deux liquides pour chacune des membranes.

3° Osmose d'un même liquide actif vers divers liquides inactifs. — En général, lorsque la solubilité n'intervient pas comme condition restrictive, les débits à travers un même septum sont assez voisins.

Le coefficient d'imbibition du liquide actif est en effet peu modifié par les faibles valeurs des coefficients des liquides inactifs et peut être considéré comme constant. Cette circonstance favorable laisse apparaître l'influence d'un autre facteur, que des conditions expérimentales trop complexes n'avaient pas encore permis de dégager nettement : c'est l'attraction des deux liquides l'un pour l'autre, j'entends par là la cause à laquelle Raoult et d'autres savants rapportent l'abaissement du point de congélation et la diminution de tension de vapeur. S'il en est ainsi, les débits osmotiques doivent, dans le cas que nous envisageons actuellement, être inversement proportionnels aux volumes moléculaires M_v des liquides inactifs.

I. — MEMBRANE DE CAOUTCHOUC.

Osmose de : vers : —	Éther W —	Benzine W —	M_v —
Acide acétique. . . .	7,24	4,95	56,9
Alcool éthylique . . .	6,51	4,88	57,3

II. — MEMBRANE DE VESSIE DE PORC.

Osmose de : vers : —	Eau W —	Alcool méthylique W —	M_v —
Alcool éthylique . . .	6,47	1,88	57,3
Oxyde d'éthyle. . . .	1,66	1,48	100,5

III. — MEMBRANE DE : PARCHEMIN. VISCOSÉ.

Osmose de l'Eau : vers : —	W —	W —	M_v —
Alcool méthylique. .	13,13	2,98	40,1
Acide acétique	11,16	2,36	56,9
Alcool éthylique. . .	12,32	2,89	57,3
Alcool butylique. . .	4,53	2,88	92,5
Alcool amylique. . .	2,31	2,35	108,5

Nous voyons qu'en fait et à l'exception de l'acide acétique (parche-

min, viscoses), les débits osmotiques se classent seulement dans l'ordre inverse de celui des volumes moléculaires.

Osmose des solutions. — Il n'est pas douteux que les variations du débit osmotique avec la concentration soient, dans une certaine mesure, commandées par les valeurs croissantes de l'affinité qu'exercent les molécules du corps dissous sur celles du dissolvant.

Nous avons montré, d'autre part, que le corps dissous imprégnant la membrane peut parfois réagir chimiquement sur elle et altérer ses propriétés absorbantes; il en résulte des modifications profondes dans l'intensité et même le signe de la différence ΔI entre la quantité de dissolvant que peut absorber la membrane dans le dissolvant pur et celle dont elle s'imprègne en présence du corps dissous. Ces modifications se traduisent par des variations parallèles du débit osmotique qui apparaît ainsi étroitement lié à la diminution du coefficient d'imbibition, lorsqu'on fait varier soit la concentration, soit la nature du corps dissous. Avec les membranes semi-perméables, au contraire, le débit osmotique ne dépend plus que de l'affinité du corps dissous pour le dissolvant, tant que la cloison conserve son caractère de semi-perméabilité.

Nous ne saurions cependant nous en tenir aux seules influences que nous venons d'invoquer. Comparons les valeurs de Ω et de ΔI , qui résultent des expériences faites avec la vessie de porc sur les solutions aqueuses d'alcool éthylique et d'acide acétique.

$C^2H^4O^2$	$Q = 87.9 \times$	4	8	12	16	20
	$\Delta I =$	2	46	90	151	227
	$\Omega =$	1,11	4,80	5,48	5,86	7,00
C^2H^6O	$Q = 108 \times$	4	8	12	16	
	$\Delta I =$	191	210	226	245	
	$\Omega =$	8,02	11,18	12,24	11,01	

Nous constatons un accroissement continu des valeurs de ΔI , auquel ne correspond un accroissement parallèle de Ω que pour l'acide acétique; nous avons en effet observé que le débit osmotique de l'eau vers les solutions d'alcool éthylique passe par un maximum pour une

concentration d'environ 1300 millimolécules. Toute explication de ce fait, basée sur les variations anormales qu'offrent les propriétés physico-chimiques des mélanges d'alcool éthylique et d'eau, n'est pas admissible; si l'on remplace en effet la vessie de porc par une membrane de collodion, il n'y a plus de maximum d'osmose. Le débit osmotique apparaît donc soumis à d'autres influences que celles des facteurs accélérateurs, tels que l'affinité du corps dissous pour le dissolvant et la diminution du coefficient d'imbibition.

En réalité, le transport osmotique ne peut s'effectuer que par le cheminement progressif des molécules du dissolvant qui imbibe la membrane. Ce serait seulement dans le cas où le nombre de ces molécules resterait constant, quelle que soit la concentration de la solution vers laquelle se produit l'osmose, que le débit varierait proportionnellement à la vitesse de déplacement de ces molécules.

Or, dans chaque expérience d'osmose, nous avons déterminé le coefficient i relatif à cette expérience, c'est-à-dire le volume de dissolvant contenu dans la solution absorbée par la membrane; cette quantité est précisément proportionnelle au nombre des molécules du dissolvant, par lesquelles se produit alors l'écoulement osmotique. Mais nous avons constaté que le coefficient i diminue quand la concentration croît, et cela pour deux raisons : d'une part, la concentration de la solution absorbée augmente et par suite le rapport des molécules dissolvantes aux molécules totales diminue; d'autre part, le volume même de la dissolution absorbée par la membrane devient de plus en plus faible. Il en résulte que la section d'écoulement, si l'on peut ainsi parler, ne reste pas constante, mais diminue à mesure que la solution initiale devient plus concentrée.

On conçoit dès lors que, malgré l'influence accélératrice, comparable à une pression hydrostatique croissante, qu'ont sur l'osmose certains facteurs, le débit osmotique augmente moins vite que la concentration; il pourra même passer par un maximum, si la section d'écoulement, c'est-à-dire le coefficient i , diminue trop rapidement. Nous allons voir que, dans les deux exemples auxquels nous faisons appel plus haut, les variations des coefficients d'imbibition expliquent la divergence des variations des débits osmotiques.

J'ai déterminé les valeurs de i relatives à l'osmose de l'eau vers 4 solutions d'alcool éthylique, de concentrations croissant jusqu'à l'alcool absolu; mettons-les en regard des valeurs de i concernant les solutions d'acide acétique de mêmes concentrations.

Q en millimoléc.	$C^2H^4O^2$ i	C^2H^6O i
—	—	—
432	930	94
873	833	91
1305	820	74
1727	570	30

Alors qu'avec l'acide acétique, i ne varie que de $1/3$, il perd avec l'alcool éthylique plus des $2/3$ de sa valeur primitive. Les considérations précédentes nous laissent voir, dans cette chute rapide du coefficient d'imbibition, la cause immédiate du maximum de débit présenté par les solutions aqueuses d'alcool éthylique et les membranes animales.

De même, avec les solutions de K^2CO^3 et la vessie de porc, le débit osmotique devient presque constant pour les concentrations élevées et tout porte à croire que, si la solubilité permettait de pousser plus loin les expériences, on observerait aussi un maximum de Ω . Nous avons encore, dans ce cas, une diminution rapide de i , dont la valeur, partant de 619 pour K^2CO^3 ($Q = 36,2$), s'abaisse à 180 pour la solution à 362 millimolécules.

Diosmose. — Pour des solutions de même nature, la diosmose varie avec la concentration comme le coefficient d'absorption γ de la membrane pour le corps dissous.

D'un autre côté, nous avons admis que la valeur de la diosmose n'est pas indépendante de la nature de la membrane : c'est la conséquence de ce fait que les substances dissoutes, à concentrations égales, ne se classent pas dans le même ordre de diosmose décroissante, lorsque le diaphragme est du papier parchemin ou bien une vessie de porc. Graham¹ avait, au contraire, été conduit par ses expériences à croire que l'ordre de diosmose ne change pas, quel que soit le septum. Les conclusions sont contradictoires ; je ne pense pas qu'il en soit de même des résultats.

Tant que le corps dissous n'a pas d'affinité élective caractérisée pour

¹ Graham, *Ann. de Chimie* [3], t. LXV, p. 129, 1862.

la membrane, et c'est le cas dans les expériences de Graham, il paraît en effet logique que le passage du corps dissous à travers des membranes différentes reste soumis à des influences analogues, sinon identiques. Mais dès que le rôle chimique du diaphragme s'accuse, il n'en va plus ainsi : de nouveaux facteurs interviennent, qui établissent entre telle membrane et tel corps dissous une étroite dépendance.

C'est pourquoi, au point de vue de la diosmose, le papier parchemin semble fonctionner comme un crible, tandis qu'avec la vessie de porc, qui manifeste des affinités plus intenses pour les corps en dissolution, la diosmose est nettement intramicellaire. Ces faits tendent à écarter toute explication exclusive du rôle joué par la membrane dans les phénomènes de diosmose. Ils confirment une opinion éclectique, que certains savants¹ ont jugée hautement vraisemblable.

II. — Théories du mécanisme osmotique.

J'ai exposé, au début de ce travail, les principales théories du mécanisme osmotique et je les ai rattachées à deux grandes classes, selon que la présence d'interstices capillaires dans la membrane y apparaît ou non comme une condition nécessaire à l'existence de l'osmose.

Je ne crois pas utile de revenir ici sur les diverses conceptions d'une osmose exclusivement capillaire. Il semble définitivement établi, à l'heure actuelle, que le processus osmotique peut s'effectuer par la substance même de la membrane, sans qu'il faille pour autant rejeter la possibilité d'un transport intermicellaire, qui prendra des valeurs très différentes selon la structure des membranes. Nous remarquerons seulement que les parties essentielles de certaines théories, comme celles de Liebig et de Lhermite, survivent dans l'hypothèse d'une osmose moléculaire.

Aux nombreux savants qui voient, dans l'attraction réciproque de

¹ Jean Perrin, *Rapports du Congrès internat. de Physique*, Paris, 1900, t. I, p. 542.

molécules hétérogènes, l'unique raison du mouvement osmotique, on ne peut que reprocher de limiter leur ambition à la seule explication de l'osmose à travers les parois semi-perméables. Il est loisible de considérer les phénomènes offerts par les membranes perméables comme peu intéressants dans leurs conséquences théoriques; mais encore faut-il que la théorie du cas particulier ne soit pas manifestement impuissante à rendre compte des faits qui relèvent du cas général.

Dans un état d'esprit analogue, mais à un point de vue opposé, on a fait appel, sous des formes diverses, à l'affinité de la membrane pour un des liquides, sans en restreindre explicitement l'importance à celle d'un facteur partiel, parfois prépondérant.

Aussi bien, ces deux tendances peuvent-elles s'allier sans se nuire et mieux répondre ainsi à la réalité complexe des faits. C'est ce qu'a compris Nernst¹ et si la théorie qu'il propose est limitée dans son exposition aux parois semi-perméables, elle est susceptible d'une généralisation qu'a déjà indiquée M. Jean Perrin² et qui ne présente pas de différence essentielle avec les conclusions que je me crois en droit de tirer de ces recherches.

Avant de les indiquer, il me reste à dire quelques mots de la théorie récemment formulée par MM. Battelli et Stefanini³, qui invoquent la différence de tension superficielle pour expliquer, comme nous l'avons vu, le sens et l'intensité de l'osmose.

Il ne me semble pas que cette théorie échappe au reproche que Monti et P.-S. Barlow adressaient à celle de Jäger, Moore et Traube: l'objection subsiste entière. Dire que le sens et l'intensité de l'osmose dépendent des variations relatives éprouvées par les constantes capillaires des deux liquides se pénétrant mutuellement, revient à admettre que le phénomène ne dépend que des actions réciproques de ces liquides: cela n'est pas soutenable. Pour nous en tenir à l'exemple de l'eau et de l'alcool éthylique, il ressort des recherches de MM. Battelli et Stefanini sur les tensions superficielles des mélanges de ces deux corps, que l'eau doit entrer dans la cellule osmotique en plus grande

¹ Nernst, *Zeitsch. f. Phys. Chem.*, t. VI, p. 37, 1890.

² Jean Perrin, *loc. cit.*, p. 542.

³ Battelli et Stefanini, *loc. cit.*

quantité que l'alcool n'en sort ; c'est ce qu'ils vérifient avec des parois de ferrocyanure de nickel et d'argile poreuse. Mais, si on fait usage d'une membrane de caoutchouc ou de gutta, c'est l'alcool qui passe en plus grande quantité que l'eau : que devient l'influence des variations relatives de tension superficielle ?

Au reste, cette théorie est impuissante à expliquer certaines particularités de l'osmose des solutions aqueuses. Pour n'en citer qu'une seule, séparons par une vessie de porc une solution d'acide tartrique (0,05 mol. %) et de l'eau pure et voyons ce qu'il advient dans l'hypothèse précédente. La membrane animale est perméable à l'eau et à l'acide tartrique : il devra donc *forcément* se produire un double transport de l'eau vers la solution et de l'acide tartrique vers l'eau, tendant à égaliser au mieux les tensions superficielles des deux liquides, et cela que l'acide tartrique élève ou abaisse la constante capillaire de l'eau. Or, nous avons montré *qu'en fait, l'acide tartrique et l'eau de la solution passent tous deux, dans le même sens, vers l'eau pure.*

Enfin, l'argument, que des solutions non isotoniques, mais de même tension superficielle, sont en équilibre osmotique, ne me paraît pas avoir l'importance que lui attribuent ses auteurs. La notion d'isotonie, au sens où l'entendent de Vries et Van't Hoff, suppose l'emploi d'une membrane rigoureusement semi-perméable. Si la paroi laisse diosmoser, si peu que ce soit, les corps dissous, on pourra bien réaliser dans chaque cas particulier une isotonie expérimentale qui se rapprochera plus ou moins de l'isotonie théorique, mais qui en sera toujours différente. Tel est précisément le cas avec la membrane de ferrocyanure de nickel et les solutions de MgSO^4 et de Na^2SO^4 , auxquelles se sont adressés MM. Battelli et Stefanini pour vérifier cette conséquence de leur théorie : Walden¹ a reconnu que le ferrocyanure de nickel est perméable à ces deux sels.

III. — Facteurs directeurs de l'osmose.

Les conclusions expérimentales, qui se dégagent des faits observés au cours de ces recherches, montrent que l'osmose est régie par trois facteurs au moins :

¹ Walden, *Zeitsch. f. Phys. Chem.*, t. X, p. 710 et 716, 1892.

1° Le coefficient d'imbibition I de la membrane pour le liquide actif ;

2° La diminution ΔI de ce coefficient d'imbibition, due à la présence du liquide inactif ou du corps dissous ;

3° L'attraction réciproque F des deux liquides ou du dissolvant et du corps dissous.

Les résultats numériques que j'ai obtenus ne sont malheureusement pas assez précis pour conduire à la connaissance exacte de la relation qui unit ces trois variables au débit osmotique. Ils permettent seulement de mettre en évidence, dans des cas favorables, le jeu mutuel des agents qui concourent à produire et régler les transports osmotiques.

Osmose des liquides purs. — Pour que l'osmose soit possible, il faut que le coefficient d'imbibition I de la membrane pour l'un des liquides ne soit pas *pratiquement nul* : j'entends par ces mots toute valeur de I inférieure à 2. Qu'il ne se produise aucun échange osmotique entre deux liquides dont l'un aurait pour coefficient d'imbibition 1 et l'autre 0, je ne saurais l'affirmer. Expérimentalement, pareille osmose n'est pas observable. D'ailleurs, je n'ai rencontré ni membrane ni liquide, pour lesquels I soit rigoureusement nul.

Lorsque les variations de I et de ΔI deviennent très grandes par rapport à celles de F , ainsi que cela se trouve dans l'osmose de divers liquides actifs vers un même liquide inactif ou de deux liquides actifs entre eux, les valeurs de W traduisent fidèlement les fluctuations des facteurs alors prépondérants.

Si au contraire nous considérons les débits osmotiques d'un même liquide actif vers différents liquides inactifs, I et ΔI sont sensiblement constants et W ne dépend plus que de F .

Il est enfin un cas particulièrement instructif : c'est celui où, l'attraction réciproque des deux liquides devenant presque nulle, l'osmose persiste. Je crois avoir réalisé cette condition dans les expériences suivantes, qui ont été tout d'abord pour moi un sujet d'étonnement et que j'ai répétées à maintes reprises.

L'osmomètre étant monté avec une vessie de porc et les compartiments remplis, l'un avec de l'eau, l'autre avec de l'éther pur (ne contenant pas d'alcool), l'eau passe vers l'éther, et cela même si

l'eau est préalablement saturée d'éther et l'éther saturé d'eau. A la fin de l'expérience, on retrouve, dans le compartiment occupé par l'éther, une certaine quantité d'eau qu'il est difficile de recueillir en totalité, en raison de son adhérence aux parois. Voici les débits que j'ai observés.

	W	d	Eau recueillie à 12°
I. — Eau et éther pur anhydre.	1 ^{cmc} 65	4 ^h 0 ^m	0 ^{cmc} 68
II. — Eau et éther saturé d'eau.	1, 67	6 30	2, 52
III. — Eau saturée d'éther et éther saturé d'eau.....	0, 48	8 0	0, 40

La quantité d'eau recueillie répond assez bien au transport accusé par le débit osmotique. Dans l'expérience 2, par exemple, en prenant 0,983 pour densité à 12° de l'eau saturée d'éther et 1/9 pour coefficient de solubilité de l'éther dans l'eau, on trouve que 2^{cmc}52 de liquide recueilli contiennent 2^{cmc}18 d'eau (osmosée en 6^h30 à travers une surface de 0 dm², 196) : ce volume correspond à un passage en 1 heure et par dm² de 1^{cmc}71, nombre très voisin de $W = 1^{\text{cmc}}67$.

Les expériences 1 et 2 conduisent à la même valeur pour W. En effet, au bout de peu de temps, et la durée nécessaire à l'établissement du régime régulier y suffit, l'éther de l'expérience 1 est saturé d'eau : les conditions expérimentales de 1 et de 2 sont dès lors identiques et les débits osmotiques doivent être égaux. Ici, le coefficient d'imbibition de la membrane pour l'eau pure a une certaine valeur 1 ; nous laisserons d'autre part à F une faible valeur ε , car si l'éther n'a plus d'affinité pour l'eau, l'eau qui passe peut encore prendre de l'éther. Nous trouvons $W = 1,66$.

Dans l'expérience 3, le coefficient d'imbibition de la membrane pour l'eau saturée d'éther est inférieur au coefficient précédent, I, relatif à l'eau pure. F serait nul, si l'eau traversait le diaphragme en emportant avec elle l'éther qu'elle tient en dissolution. Il est plus rationnel d'admettre que l'eau osmosée n'est plus saturée d'éther : F conserve donc une valeur ε' voisine de ε . Mais la diminution du coefficient d'imbibition doit entraîner une diminution dans le débit osmotique ; nous observons en effet $W = 0,48$.

Pour qu'il y ait osmose, il n'est donc pas nécessaire, contrairement à l'opinion reçue, que les deux liquides soient miscibles en toutes pro-

portions. Il semble cependant qu'une miscibilité initiale, même très faible, soit indispensable. Si on sépare de la benzine et de l'eau par une cloison de caoutchouc, en provoquant même une pression hydrostatique plus forte du côté de l'eau, la face de la membrane en contact avec l'eau se couvre, au bout d'un temps plus ou moins long, de gouttelettes huileuses de benzine, qui grossissent peu à peu et finissent par tapisser la paroi. L'osmose est alors suspendue, mais il suffit de déterminer par agitation le départ de ces gouttelettes pour voir aussitôt s'en former de nouvelles.

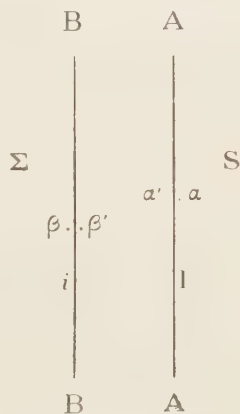
Osmose des solutions. — Lorsque la membrane est imperméable au corps dissous, nous avons trouvé que l'osmose ne dépend que de F . En d'autres termes, pour toutes les solutions de non-électrolytes en concentrations équimoléculaires, les débits osmotiques ont, comme les pressions osmotiques, une même valeur numérique ; il va de soi que, dans les mesures de débit, la surface et l'épaisseur de la membrane sont supposées invariables.

Il est facile de montrer que l'osmose à travers les parois semi-perméables est un cas particulier de notre conception générale du mécanisme osmotique. Pour y arriver, j'emprunterai à M. Jean Perrin¹ le schéma qui lui a servi à exposer, en la complétant, la théorie de Nernst. Je substituerai seulement à l'expression « concentration de dissolution » les mots « coefficient d'imbibition ». Je n'ai d'ailleurs, pour faire ce changement, d'autre motif que le maintien d'une terminologie uniforme, car les deux termes me paraissent coïncider, à très peu près.

Soit AA, BB, une paroi semi-perméable, ayant pour épaisseur AB et séparant le dissolvant S de la solution Σ . Soient I le coefficient d'imbibition de la membrane pour le dissolvant pur et i le coefficient d'imbibition de la même membrane pour ce dissolvant du côté de la solution. Nous avons

$$I > i.$$

Soient α, α' deux points infiniment voisins



¹ Jean Perrin, *loc. cit.*, p. 541.

de la surface de séparation AA et de même, β, β' , deux points infiniment voisins de BB. Il ne peut pas y avoir équilibre, sans quoi le coefficient d'imbibition de la membrane, à ce moment homogène, pour un même liquide serait I en α' et i en β' . On voit donc, par un raisonnement analogue à celui qui sert pour expliquer la distillation, que le dissolvant doit passer à travers la paroi, de la droite vers la gauche¹.

La membrane étant par définition imperméable aux corps dissous, le coefficient d'imbibition I relatif à un même dissolvant est indépendant de la nature et de la concentration des solutions ; en conséquence de la même hypothèse, i ne dépendra que de la concentration. Dès lors, pour des solutions équimoléculaires, ΔI et F ont respectivement une valeur invariable, quel que soit le corps dissous : il en résulte que le débit et la pression osmotiques sont constants. Nous appellerons valeurs théoriques les valeurs expérimentales constantes ainsi observées.

Aussitôt que le corps dissous vient à pénétrer la membrane et à diosmoser, même en quantité minime, dans le dissolvant, on observe une diminution considérable sur les valeurs théoriques du débit et de la pression osmotiques. De plus, la perte de concentration subie par la solution et la fuite due à la diosmose sont impuissantes à rendre compte de ces écarts expérimentaux, auxquels il faut chercher une explication plus satisfaisante. Elle ne paraît pas impossible à fournir.

Lorsque la paroi n'est plus semi-perméable, le corps dissous imprègne évidemment la membrane dans toute son épaisseur et c'est un fait d'observation que la concentration, dans la membrane, du corps dissous va en décroissant de la solution vers le dissolvant. Par suite, la valeur de I diminue et devient $I' < I$; nous aurons aussi $\Delta I' < \Delta I$. Ces deux facteurs, sous la dépendance desquels nous plaçons le débit osmotique, venant à décroître, il s'ensuivra un abaissement du débit, indépendamment des erreurs expérimentales provenant de la diosmose.

La variation corrélative de pression osmotique se rattache aux mêmes causes, si l'on admet que la proposition de M. Jean Perrin²

¹ Le raisonnement précédent est calqué textuellement sur celui de M. Jean Perrin.

² Jean Perrin, *loc. cit.*, p. 542 (note).

puisse se traduire ainsi : « La pression osmotique est l'accroissement de pression que doit subir la solution pour que, du côté de cette solution, le coefficient d'imbibition du dissolvant redevienne égal à celui du dissolvant pur. » L'accroissement de pression nécessaire à rendre i égal à I dépend de la différence $I - i$. On voit immédiatement que, la membrane n'étant plus imperméable au corps dissous, la pression osmotique diminuera avec la valeur de $I - i$.

En résumé, dès que la membrane est imprégnée par le corps dissous, et sans qu'il soit alors besoin d'attribuer à la diosmose une importance quelconque, la pression et le débit osmotiques tombent bien au-dessous de leurs valeurs théoriques. Le débit, en particulier, se retrouve sous la dépendance immédiate de I et de ΔI .

On comprend ainsi aisément pourquoi, dans le cas général de membranes douées d'affinités électives parfois accentuées vis-à-vis des corps dissous, les variations continues de I et de ΔI masquent plus ou moins la relation qui unit F au débit osmotique.

Dans cet ordre de faits, nous avons vu qu'à la diminution trop rapide de I , pour une concentration croissante, correspond un maximum de Ω . Nous savons aussi que les valeurs négatives de ΔI , observées avec les acides organiques et la vessie de porc, peuvent entraîner une osmose négative : si nous nous reportons au schéma précédent, il est clair que le dissolvant pourra passer de la gauche vers la droite, quand nous aurons $i > I$. A vrai dire, Ω ne sera négatif que si l'influence négative de ΔI est assez forte pour surmonter l'influence toujours positive de F . C'est pourquoi nous avons observé une persistance de ces valeurs négatives de ΔI , au regard d'une osmose déjà positive, comme aussi un accroissement de Ω plus rapide que la concentration, lorsque ΔI tend à devenir positif.

J'aurais aimé imprimer un caractère plus rigoureux à cette conception du mécanisme osmotique. La complexité du problème, aussi bien que la contingence des facteurs expérimentaux auxquels j'ai été contraint de m'adresser, ne m'ont pas permis de le faire. Je crois pourtant être resté sur le terrain solide de la méthode inductive, en attribuant à l'étroite connexité qui se manifeste entre les phénomènes osmotiques et les affinités quasi-chimiques de la membrane pour les substances osmosantes, non pas seulement un rôle de condition, mais toute la valeur d'une relation quantitative.

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Théorie capillaire de l'endosmose.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 4 février 1907.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

PAUL APPELL.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Paris, le 4 février 1907.

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

L. LIARD.

